

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-230806

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl. G09F 9/35  
B32B 7/02  
B32B 7/02  
B32B 9/00  
B32B 15/01  
C23C 14/08  
G02F 1/1343

(21)Application number : 08-319046

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : FUKUYOSHI KENZO  
KIMURA YUKIHIRO  
KOGA OSAMU  
IMAYOSHI KOJI  
DOCHI KATSUNORI

(30)Priority

Priority number : 07 88797	Priority date : 22.03.1995	Priority country : JP
07 88798	22.03.1995	JP
07 88799	22.03.1995	JP
07223403	31.08.1995	JP
07223405	31.08.1995	JP

(54) ELECTRODE PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrode plate having conductive films which exhibit good electrical conductivity, change less with lapse of time and have excellent preservable stability by using a specific oxide mixture as the transparent oxide thin films to be formed on both surfaces of a silver thin film and patterning the films to the electrode patterns at which the respective thin films are positioned and aligned to each other.

SOLUTION: This electrode plate is composed of the silver thin film 11 formed of a silver metallic material and the first and second transparent oxide thin films 12, 13 respectively formed on the first and second surfaces of the silver thin film 11. Both of the first and second transparent oxide thin films 12, 13 are composed of the oxide mixture contg. the first metal oxide material consisting of an indium oxide and a second metallic oxide material consisting of the oxide of the metal elements substantially having no solid son. region with silver. After the multilayered conductive films 10 are formed on a substrate SUB, a resist is formed to desired pattern shapes on the transparent oxide thin film 13 of the uppermost layer and is patterned by etching to the pattern shapes in which three layers of the thin films 11 to 13 are positioned and aligned to each other.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The silver system thin film which consists of a silver system metallic material which has the 1st field and this 1st field, and the 2nd field that counters, the 1st transparent oxide thin film formed on the 1st [ of this silver system thin film ] field, and the 2nd transparent oxide thin film formed on the 2nd [ of this silver system thin film ] field -- having -- this -- the 1st and 2nd transparent oxide thin films The 1st metallic-oxide material which consists independently of an indium oxide, respectively. It is the multilayer electric conduction film currently formed by the mixed oxide containing the 2nd metallic-oxide material which consists of an oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially. The electrode board equipped with the multilayer electric conduction film by which patterning was carried out to the electrode pattern in which the above-mentioned silver system thin film, the 1st transparent oxide thin film, and the 2nd transparent oxide thin film carried out position adjustment on the substrate.

[Claim 2] The electrode board according to claim 1 chosen from the groups which a metallic element without a dissolution region with silver becomes from titanium,

a zirconium, a tantalum, niobium, a hafnium, a cerium, a bismuth, germanium, silicon, chromium and those 2, or the combination beyond it.

[Claim 3] The electrode board according to claim 1 or 2 with which a metallic element without a dissolution region with silver occupies 5 or 50 atom % of sum total atomic weight with an indium element.

[Claim 4] The claim 1 whose silver system metallic material is the alloy of a silver element and the different-species element which prevents the migration of a silver element, or the electrode board of three given in any 1 term.

[Claim 5] The electrode board according to claim 4 chosen from the groups which a different-species element becomes from aluminum, copper, nickel, cadmium, gold, zinc, magnesium and these 2, or the combination beyond it.

[Claim 6] The electrode board according to claim 4 chosen from the groups which a different-species element becomes from tin, an indium, titanium, a cerium, silicon and these 2, or the combination beyond it.

[Claim 7] The claim 1 in which a silver system thin film has 2 or the thickness of 20nm, or the electrode board of six given in any 1 term.

[Claim 8] The electrode board according to claim 7 with which a silver system metallic material contains the copper or gold of 0.1 or 3 atom %.

[Claim 9] The electrode board according

to claim 8 with which the 1st and 2nd transparent oxide thin films have 2.1 or more high refractive indexes, respectively.

[Claim 10] The electrode board according to claim 9 chosen from the groups which the metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially becomes from a cerium, titanium, a zirconium, a hafnium, tantalums and these 2, or the combination beyond it.

[Claim 11] The electrode board according to claim 10 with which the metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially includes a cerium or titanium.

[Claim 12] The claim 1 in which a multilayer electric conduction film has the electrode pattern which has a thin-line part with a minimum width of face of 50nm or less, or the electrode board of 11 given in any 1 term.

[Claim 13] an observer lateral-electrode board, the tooth-back lateral-electrode board which countered this and has been arranged, and these electrodes -- the liquid crystal display characterized by having the liquid crystal matter enclosed with the wooden floor, and constituting either [ at least ] this observer lateral-electrode board or the tooth-back lateral-electrode board with the claim 1 or the electrode board of 12 given in any 1 term

[Claim 14] The claim 1 in which a silver

system thin film has the thickness of 50nm or more, or the electrode board of six given in any 1 term.

[Claim 15] The liquid crystal display characterized by having an observer lateral-electrode board equipped with a transparent electrode, the back plate board which counters this, is arranged and is equipped with a light reflex nature electrode, and the liquid crystal matter enclosed among these electrode boards, and constituting this back plate board with the electrode board according to claim 14.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the liquid crystal display using an electrode board and this equipped with the multilayer electric conduction film which was applied to the liquid crystal display which used an electrode board and this, especially was excellent in preservation stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrode board with which the transparent-electrode film or the reflection nature electrode layer was prepared on substrates, such as glass and plastic film, is widely used for the I/O electrode which carries out a direct input

from the display screen of the electrode for a display of various display, such as a liquid crystal display, or display.

[0003] For example, the transparent-electrode board used for a liquid crystal display A glass substrate and the light-filter layer which is prepared in the pixel part on this glass substrate, and colors the transmitted light red, green, and blue for every pixel, respectively. The shading film which is prepared in the part between the pixels on the above-mentioned glass substrate (part between pixels), and prevents the light transmission from the part between this pixel. The principal part is constituted by the protective layer prepared all over the above-mentioned light-filter layer, the transparent electrode formed on this protective layer, and the orientation film formed on this transparent electrode. Membranes are formed by sputtering and the transparent electrode is constituted by the transparent electric conduction film with which it \*\*\*\*\*ed to the predetermined pattern.

[0004] As this transparent electric conduction film, the ITO thin film which added the tin oxide is widely used into the high conductivity, therefore indium oxide, the specific resistance is  $2.4 \times 10^{-4}$  ohm-cm about, and, in the case of the 240nm thickness usually applied as a transparent electrode, the sheet resistivity is about 10ohm/\*\*.

[0005] Moreover, although the thin film (Nesa membrane) which added the tin-oxide thin film besides ITO, and added the antimony oxide to the tin oxide, the thin film which added the aluminum oxide to the zinc oxide are known, each of these is inferior to the above-mentioned ITO thin film in the conductivity, and chemical resistance or water resistance to an acid, alkali, etc. has not inadequate hatchet spread [ general ].

[0006] By the way, in the above-mentioned display unit or the I/O device, it is required that should ask, precise-ization of above-mentioned transparent-electrode PA evening-N should be demanded in connection with this, it should compare, and increasing pixel density and displaying a precise screen in recent years should constitute the terminal area of the above-mentioned transparent electrode from a pitch which is about 100 micrometers of \*\*. Moreover, in the method (COG) with which the direct file of the IC for a liquid crystal drive is carried out to a substrate in liquid crystal display equipment, the advanced etching processing suitability which wiring may have the portion of narrow width of face called width of face of 20-50 micrometers, and is not in the former, and high conductivity (low resistivity) are demanded. The above-mentioned ITO material cannot meet such a demand.

[0007] Moreover, on the other hand,

enlargement of the display screen is also called for, and in order to form the transparent electrode of a precise pattern which was mentioned above about such a big screen and to enable it to impress sufficient driver voltage for liquid crystal moreover, it is necessary to use the transparent electric conduction film which has the high conductivity below  $50\text{ohms} / **$ , as the above-mentioned transparent electrode. moreover -- in addition, in performing the multi-gradation display of 16 or more gradation in the liquid crystal display of the simple matrix drive method using STN LCD etc., it calls it below  $30\text{ohms} / **$  -- low sheet resistivity is demanded further The above-mentioned ITO material cannot meet such a demand, either.

[0008] By the way, in a metal, silver is a metal with the highest conductivity, and even if it forms in a thin film, it can secure sufficient transparency and sufficient conductivity. For example, in the thickness of 5-30nm, silver indicates the sheet resistivity of about  $2\text{-}50\text{ohms} / **$  to be the transparency which fully penetrates the light. Therefore, silver is promising as an electrical conducting material which fills the above-mentioned low resistivity demand.

[0009] However, if silver is left at the room temperature in air, it will receive an injury in about one week. More specifically, silver reacts with the sulfur

compound and water which exist in air, and a sulfide and an oxide will generate it on the front face, and it will deteriorate on it. Since it is such, silver is not regularly used as the light reflex nature metal electrode of a reflected type liquid crystal display, or a light reflex board, although the high screen display of contrast with a reflection factor higher than aluminum is possible again.

[0010] On the other hand, in JP,63-173395,A, JP,1-12663,A, JP,2-37326,A, and the 7thICVM held in Japan in 1982, the transparent multilayer electric conduction film of the three-tiered structure in which the ITO thin film or the indium oxide thin film (IO thin film) was formed at the front rear face of a silver thin film is proposed. The transparent multilayer electric conduction film of this three-tiered structure has the low sheet resistivity about about  $50\text{ohms} / **$ , and the application to the above-mentioned transparent electrode was expected taking advantage of the high conductivity.

[0011] however, the moisture in the air into which it invaded from the laminating interface etc. in addition also in the electric conduction film of the above-mentioned conventional three-tiered structure when the silver thin film passed for two weeks at the room temperature in air -- combining -- the front face -- an oxide -- generating -- silverfish -- when the defect of a \*\* was

produced, for example, it applied to the transparent electrode of a liquid crystal display, there was a trouble of being easy to make the display screen producing a display defect etc.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention shows good conductivity by the thin film, and makes it a technical problem to offer the electrode board equipped with the electric conduction film degradation with the passage of time moreover excelled [ film ] in preservation stability few. Moreover, the further technical problem of this invention is to offer the liquid crystal display equipped with such an electrode board.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The silver system thin film which the above-mentioned technical problem becomes from the silver system metallic material which has the 1st field and this 1st field, and the 2nd field that counters according to this invention, the 1st transparent oxide thin film formed on the 1st [ of this silver system thin film ] field, and the 2nd transparent oxide thin film formed on the 2nd [ of this silver system thin film ] field -- having -- this -- the 1st and 2nd transparent oxide thin films The 1st metallic-oxide material which consists independently of an indium oxide, respectively, It is the multilayer electric conduction film currently formed

by the mixed oxide containing the 2nd metallic-oxide material which consists of an oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially. The above-mentioned silver system thin film, the 1st transparent oxide thin film, and the 2nd transparent oxide thin film are attained by the electrode board equipped with the multilayer electric conduction film by which patterning was carried out to the electrode pattern which carried out position adjustment mutually on the substrate.

[0014] moreover, the tooth-back lateral-electrode board which according to this invention countered an observer lateral-electrode board and this and has been arranged and these electrodes -- it has the liquid crystal matter enclosed with the wooden floor, and the liquid crystal display which either [ at least ] this observer lateral-electrode board or the tooth-back lateral-electrode board consists of with the electrode board of this invention is offered

[0015] the observer lateral-electrode board which is equipped with a transparent electrode according to this invention furthermore, the back plate boards which counter this, are arranged and are equipped with a light reflex nature electrode, and these electrodes -- the liquid crystal display constituted with the electrode board with which it had the liquid crystal matter enclosed with the

wooden floor, and this back plate board is the multilayer electric conduction film of this invention, and was equipped with the electric conduction film of light reflex nature is offered

[0016] When examination is repeated wholeheartedly that the multilayer electric conduction film which this invention persons show good conductivity by the thin film, moreover does not have degradation with the passage of time, and was excellent in preservation stability should be developed, as a transparent oxide thin film formed in both sides of a silver system thin film. Instead of the ITO thin film or IO thin film, when the mixed oxide of indium oxide and predetermined metallic oxides, such as a cerium oxide and titanium oxide, was used, the multilayer electric conduction film obtained found out having very high stability and moisture resistance. This invention persons found out that the desired end could be attained by using the mixed oxide of an indium oxide and the oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially as a transparent oxide thin film formed in both sides of a silver system thin film, as a result of advancing research further based on this knowledge. Where patterning is carried out to the electrode pattern with which each thin film carried out position adjustment of this multilayer electric conduction film of each other, it has the

electrode board of this invention on a substrate.

[0017]

[Embodiments of the Invention]

Hereafter, with reference to an attached drawing, the gestalt of operation of this invention is explained in detail. Drawing 1 shows the cross section of the multilayer electric conduction film 10 of the three-tiered structure of this invention prepared on the substrate. This multilayer electric conduction film 10 is constituted by the 2nd transparent oxide thin film 13 formed in the 2nd field (front face) of the 1st transparent oxide thin film 12 formed in the 1st field (rear face) of the silver system thin film 11 formed by the silver system metallic material, and the silver system thin film 11, and the silver system thin film 11. The multilayer electric conduction film 10 is formed on Substrate SUB.

[0018] the mixed oxide in which the 1st and 2nd transparent oxide thin films 12 and 13 all contain the 1st metallic-oxide material which consists of an indium oxide, and the 2nd metallic-oxide material which consists of an oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially -- formation -- now, it is In addition, although the 1st and 2nd transparent oxide thin films 12 and 13 do not need to be formed with the same material, forming with the same material is convenient on manufacture of the



multilayer electric conduction film 10.

[0019] In this invention, as for the metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially, the amount of dissolution with silver means the metallic element below 10 atom % in a room temperature (25 degrees C). As such a metallic element, semimetals, such as lanthanides, such as high-melting point transition metals, such as titanium (Ti), a zirconium (Zr), a tantalum (Ta), and niobium (Nb), and a cerium (Ce), a bismuth (Bi), germanium (germanium), and silicon (Si), chromium (Cr), etc. can be illustrated.

Even if these metallic elements are independent, they can be used also with the gestalt of two or more combination. [0020] By applying the mixed oxide which blended with the indium oxide the oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver in both sides of the silver system thin film 11 substantially, although this invention is not restrained by any theory

Dissolution-izing with the silver element in the silver system thin film 11 and an indium element and the migration to the inside of both the transparent oxide thin film of a silver element are prevented, and what has and raises the stability with the passage of time and the moisture resistance of the multilayer electric conduction film concerned is believed.

[0021] As for the amount of the 2nd

metallic-oxide material, it is desirable that the metallic element which does not have substantially the metallic element portion, i.e., a dissolution region with silver, is the amount which accounts for 5% or more of rate of sum total atomic weight with the indium element portion of the 1st metallic-oxide material. The addition effect of the 2nd metallic-oxide material is that the amount of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially is under pentatomic % in the inclination which is not enough. As for the amount of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially, it is still more desirable that it is more than 10 atom % of sum total atomic weight with an indium.

[0022] On the other hand, as for the amount of the 2nd metallic oxide, it is desirable that it is the amount in which the metallic element which does not have substantially the metallic element portion, i.e., a dissolution region with silver, accounts for 50% or less of rate of the sum total of atomic weight with the indium element portion of the 1st metallic oxide. If the amount of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially exceeds 50 atom %, as for the oxide thin film obtained, adhesion with a silver system thin film will tend to fall. Moreover, when such a lot of

elements exist, it is in the inclination for processing of the target used for the membrane formation explained in full detail henceforth to become difficult, and to be easy to be divided, and for membrane formation speed to fall. As for the amount of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially, it is still more desirable that it is below 40 atom % of sum total atomic weight with an indium, and it is most desirable that it is below 30 atom %.

[0023] As for the 1st and 2nd transparent oxide thin films 12 and 13, it is all desirable to have 30 or the thickness of 100nm. If the thickness exceeds 100nm, the reflected light in the front face of the oxide thin film and the reflected light in silver system thin film 11 front face will interfere, and a color will be produced.

[0024] Although the silver system thin film 11 may be formed by the silver independent, in order to prevent silver migration, it is desirable to contain different-species elements other than the silver which prevents silver migration.

When the example of such a different-species element is given, they are aluminum (aluminum), copper (Cu), nickel (nickel), cadmium (Cd), gold (Au), zinc (Zn), magnesium (Mg), tin (Sn), an indium (In), titanium (Ti), a zirconium (Zr), a cerium (Ce), silicon (Si), lead (Pb), and palladium (Pd). Aluminum, copper, nickel, cadmium, gold, zinc, and

magnesium also have the effect which raises conductivity among these elements, and tin, an indium, titanium, a zirconium, a cerium, and silicon also have the effect which raises adhesion with the oxide thin films 12 and 13. Especially since it contributes also to stabilization of the silver system thin film 11, gold is desirable.

[0025] As for such a different-species element, it is desirable to be contained in the silver system thin film 11 at a rate of 0.1 or 3 atom %. When the amount is under 0.1 atom %, and the silver migration prevention effect is not fully demonstrated but exceeds another side 3 atom %, it is in the inclination for the conductivity of the silver system thin film 11 to fall. Especially gold is in the inclination to leave an etch residue in the case of etching, when 3 atom % is exceeded. As for gold, it is desirable to be contained at a rate below 2.5 atom %.

[0026] In order to secure the conductivity which may be satisfied, as for the silver system thin film 11, it is desirable to have the thickness of 2nm or more. In addition, the thickness of this silver system thin film 11 differs by whether the multilayer electric conduction film 10 is used as a transparent electrode, or it is used as a light reflex nature electrode.

[0027] A glass substrate (refractive index  $n = 1.5$ ) is used for drawing 5 and drawing 6 as a substrate SUB. The multilayer electric conduction film 10 of the

structure which moreover pinched the silver thin film 11 with the refractive index  $n=2.3$  by the 1st and 2nd transparent oxide thin films 12 and 13 of 40nm of thickness, respectively is formed. It is what shows change of the reflection factor R of the multilayer electric conduction film at the time of changing the thickness of the silver thin film 11, and permeability T. drawing 5 The result at the time of setting thickness of the silver thin film 12 to 10nm (curve a), 15nm (curve b), 20nm (curve c), and 50nm (curve d) drawing 6 The result at the time of setting thickness of the silver thin film 11 to 50nm (curve d), 75nm (curve e), 100nm (curve f), and 200nm (curve g) is shown. In drawing 5 and drawing 6, the sign T in the parenthesis next to the sign which shows each curve shows permeability, and Sign R shows a reflection factor.

[0028] The spectral characteristic of the transparency subject which a multilayer electric conduction film shows about 80% or more of permeability that the thickness of the silver thin film 11 is to 20nm is shown so that drawing 5 may show. Moreover, when the thickness of the silver thin film 11 is set to 50nm or more so that drawing 6 may show, a multilayer electric conduction film comes to show the spectral characteristic of the reflective subject which shows about 80% or more of reflection factors. If especially the thickness of a silver thin film is set to

75nm or more, the reflection factor of a multilayer electric conduction film is saturated mostly, permeability will be set to about 0 and a reflection factor will completely be saturated with 200nm.

[0029] It can return to drawing 1 and the multilayer electric conduction film 10 of this invention can be formed on the suitable substrate SUB using deposition technology, such as vacuum deposition, sputtering, and ion plating.

[0030] As for especially the transparent oxide thin films 12 and 13, producing with sputtering technology is desirable, and in case especially the transparent oxide thin film concerned is formed, when the silver system thin film 11 exists, it is still more desirable to produce with DC-sputtering technology, such as DC sputtering and RF-DC sputtering technology. If RF sputtering is used, Substrate SUB is heated and the migration of the silver in the silver system thin film 11 arises, and the silver system thin film 11 not only deforms spherically, but oxygen plasma will occur and it will be similarly accompanied by silver migration and spherical deformation of the silver system thin film as the result.

[0031] when the silver system thin film 11 exists, in order that the temperature of Substrate SUB may prevent the migration of the silver in the silver system thin film concerned -- as much as possible -- low temperature -- 180 degrees

C or less are more preferably set as the temperature around 120 degrees C. This temperature may be a room temperature. [0032] As for the inside of a sputtering system, it is desirable that moisture does not exist in order to prevent the migration of the silver in the silver system thin film 11. Now, Substrate SUB is purified before forming the multilayer electric conduction film 10 on Substrate SUB. According to the kind of material of Substrate SUB, ion bombardment, reverse sputtering, ashing, ultraviolet-rays washing, glow discharge processing, etc. can perform this purification.

[0033] The target used in order to form the transparent oxide thin films 12 and 13 with sputtering technology etc. The 1st metallic-oxide material, i.e., powder of an indium oxide and powder of the 2nd metallic-oxide material, A binder like paraffin, a dispersant, and a solvent (usually water) are suitably added to mixture with the powder of the oxide of a metallic element which does not have a dissolution region with silver substantially. namely, in trituration / mixture equipments, such as a ball mill 10 - 40-hour mixture and trituration of are usually done until oxide powder comes to have a mean particle diameter 2 micrometers or less preferably. It is the obtained detailed powder mixture preferably 50 - 200 kg/cm<sup>2</sup> Press forming is carried out under a pressure and it

calcinate under oxygen atmosphere.

Unnecessary components, such as a binder and a dispersant, are removed by this baking, and a precise sintered compact is obtained. In order to obtain a precise sintered compact, the temperature of burning temperature of 1000 degrees C or more is desirable. They are 1200 degrees C or more and 1800 degrees C or less in temperature more preferably. When burning temperature exceeds 1800 degrees C, the 2nd metallic oxide fuses, and a non-wanted reaction is triggered and it is in the inclination with the silver system thin film 11 to reduce the conductivity of a multilayer electric conduction film, and the light-transmission nature of a transparent oxide thin film.

[0034] In this way, when the configuration is unsuitable, the grinding of the obtained target can be carried out with a grinder, or it can be orthopedically operated by cutting by the diamond cutter etc. Composition of a target is made the same as composition of the desired transparent oxide thin films 12 and 13. That is, the transparent oxide thin film of the same composition as composition of a target is obtained. In addition, in order to adjust the conductivity of a target, density, intensity, etc., you may add the oxide of elements, such as tin, magnesium, zinc, a gallium, aluminum, silicon, germanium, antimony, a bismuth, and titanium, a little.

Although these additives may be introduced into the transparent oxide thin film 12 formed and 13, it is desirable to add at a target at a little quantitative rate which does not have a bad influence on them.

[0035] The silver system thin film 11 has a large membrane formation speed, and since it is the same as the transparent oxide thin films 12 and 13, it is desirable to produce continuously with the transparent oxide thin films 12 and 13 with the same equipment with the reason which can form membranes, and DC-sputtering technology.

[0036] The target used in order to produce the silver system thin film 11 by sputtering is a target containing the target which consists only of silver or silver, and the different-species element which prevents silver migration.

Although the target containing silver and a different-species element is in the gestalt of the alloy of silver and a different-species element preferably, it may be in the gestalt which embedded the chip of a different-species element to silver. Composition of a target is the same as composition of the desired silver system thin film 11.

[0037] After forming the 1st transparent oxide thin film 12, the silver system thin film 11, and the 2nd transparent oxide thin film 13 one by one on Substrate SUB under each above-mentioned conditions, it is desirable to present annealing

processing with this multilayer at the temperature of 200 degrees C or more. The conductivity of a multilayer improves further by this annealing processing.

[0038] Each can carry out patterning of the transparent oxide thin films 12 and 13 and the silver system thin film 11 preferably by etching processing by the nitric-acid system etching reagent. That is, after forming the multilayer electric conduction film 10 concerning this invention on Substrate SUB, on the transparent oxide thin film 13 of the best layer, the resist usually used is applied and this resist film is formed at a desired electrode pattern configuration. It is possible to carry out patterning of the part exposed from this resist pattern to the pattern configuration in which the thin film of the three above-mentioned layers carried out position adjustment mutually by \*\*\*\*\*ing by the nitric-acid system etching reagent.

[0039] As this etching reagent, although a nitric acid can also be used independently, you may use the mixed acid which comes to add other acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and an acetic acid, to a nitric acid. As for an etching reagent, it is desirable that it is the mixed acid of a sulfuric acid and a nitric acid. A sulfuric acid dissolves a transparent oxide thin film preferentially, and a nitric acid dissolves a silver system thin film preferentially. As for sulfuric-acid concentration, in the case of

the mixed acid of this sulfuric acid and nitric acid, it is desirable that it is higher than nitric acid concentration. Thereby, although the side etch rate of a transparent oxide thin film and a silver system thin film is different, the amount of side etching of these thin films can be made in agreement, and the pattern configuration of these thin films can be adjusted. Preferably, the weight ratio 100:0.05 of a sulfuric acid and a nitric acid or the mixed acid of 100:50 can be used. In an etching reagent, oxidizers, such as chlorides, such as nitrates, such as sulfates, such as an ammonium sulfate, a peroxy ammonium sulfate, and potassium sulfate, an ammonium nitrate, and cerium nitrate ammonium, a sodium chloride, and potassium chloride, a chrome oxide, a cerium oxide, and a hydrogen peroxide, other acetic acids, a selenic acid, a phosphoric acid, alcohol, a surfactant, etc. can be added suitably. The temperature of 30 degrees C can perform etching in 40 - 60 seconds. By this etching processing, it has side etching width of face of about 0.4 micrometers, and a pattern configuration cannot be confused and the electrode pattern which has the minimum width of face 20 or the 50-micrometer thin-line section can be formed.

[0040] Thus, when a multilayer electric conduction film is \*\*\*\*\*ed, in order to protect the side edge side where it \*\*\*\*\*ed from degradation by

moisture, it is desirable to form a dampproof transparent thin film.

Drawing 2 shows the multilayer electric conduction film 10 of this invention in the gestalt protected by the dampproof transparent thin film 21 of electric insulation. In drawing 2, each multilayer electric conduction film 10 formed on Substrate SUB is formed in the shape of [ which is prolonged by the above-mentioned etching in the direction which intersects perpendicularly with the space of drawing, respectively ] a stripe, and the whole including the side in which it \*\*\*\*\*ed is covered by the dampproof transparent thin film 21.

[0041] As for the dampproof transparent thin film 21, it is desirable that dampproofing forms with the oxide of metals, such as silicon, titanium, a zirconium, and a tantalum, because it is high. Especially as such a metallic oxide, the oxide of silicon is desirable.

[0042] The dampproof transparent thin film 21 is sum total thickness with the transparent oxide thin film 13, and it is desirable that it is 20nm or more. In addition, the dampproof transparent thin film 21 is sum total thickness with the transparent oxide thin film 13, and it is desirable that it is 100nm or less. If this \*\*\*\*\* exceeds 100nm, the reflected light on the front face of a protective coat concerned and the reflected light in the silver system thin film 11 will interfere and color. The dampproof transparent

thin film 21 is usually formed by the thickness of 20nm - 70nm. The dampproof transparent thin film 21 can be formed with the membrane formation technology of the transparent oxide thin films 12 and 13, and the same technology. In addition, when the dampproof transparent thin film 21 is formed, annealing processing for the conductive improvement described above is performed after forming this thin film 21. [0043] The multilayer electric conduction film of this invention can be used as the transparent electrode of various liquid crystal displays, or a light reflex nature electrode. In addition, when the multilayer electric conduction film 10 is light reflex nature as drawing 4 is explained henceforth while the basic structure of a transparent-electrode board is shown that drawing 1 explains drawing 3 and drawing 4 henceforth transparently [Substrate SUB], when the multilayer electric conduction film 10 is transparent, the basic structure of a light reflex nature electrode board is also shown.

[0044] Drawing 3 is the outline cross section showing an example of a penetrated type liquid crystal display. The penetrated type liquid crystal display 30 shown in drawing 3 has the transparent substrates 31 and 41 of the couple by which opposite arrangement was carried out by having a predetermined interval with Spacer SP.

The transparent substrate 31 is located in an observer side, and the transparent substrate 41 is located in the tooth-back side. a group which is prepared at a pixel part on the field which meets the transparent substrate 41 of the observer side transparent substrate 31, and colors the transmitted light red, green, and blue for every pixel -- the light-filter layer 32 which consists of light-filter CF1 - CFn (these may be named generically and it may be hereafter called a light filter CF) is formed, and the protective layer 33 is formed on it. Usually, the shading film (not shown) which prevents transparency of the light from this part is formed in the part between pixels between pixels. On a protective layer 33, the transparent electrode (in drawing 3, only one transparent electrode is visible) 34 of the shape of two or more stripe formed with the predetermined interval is formed, and the orientation film 35 is formed on it. The IC chip CP for a liquid crystal drive is formed in the portion which extends on the transparent substrate 31 from the liquid crystal cell of a transparent electrode 34.

[0045] The polarization film 36 is formed in another field of the transparent substrate 31. On the field which meets the transparent substrate 31 of the tooth-back side transparent substrate 41, it has a respectively fixed interval, 421-42n (hereafter, these may be named generically and it may be called a

transparent electrode 42) of transparent electrodes which extend in the extension direction of a transparent electrode 34 and the direction which intersects perpendicularly is formed, and the orientation film 43 is formed on it.

[0046] The polarization film 44 is formed in another field of the transparent substrate 41. The transparent substrates 31 and 41 are formed with light-transmission nature material. As such a material, a glass plate, a plastics board, and plastic film (what contains a polarization film, a phase contrast film, and a lens sheet, and has the hard-coat layer which consists of GASUPARI, a layer, or hard synthetic resin is included) can be illustrated.

[0047] And the liquid crystal material LC is enclosed with the space between the transparent substrates 31 and 41. any of the thing of the type with which these liquid crystal, such as a nematic liquid crystal, a ferroelectric liquid crystal, half-ferromagnetism liquid crystal, cholesteric liquid crystal, a smectic liquid crystal, and HOMEOTROPIC liquid crystal, was distributed in the polymeric material as a liquid crystal material LC according to the drive mode -- although -- it can be used. Moreover, the drive modes of a liquid crystal display may be the Twisted Nematic (TN) mode, super-twisted-nematic (STN) mode, the rate (ECB) mode of an electric-field control birefringence, the rate Twisted

Nematic (BTN) mode of a birefringence, optical compensation bend (OCB) mode, guest host mode, etc. In addition, as for liquid crystal, at the time of a light transmission (at the time [ The case of TN of a normally white, and STN ] of voltage OFF), it is desirable to have a refractive index (for example, 1.5 or 1.6) near the refractive index (usually about 1.5) of a transparent substrate. It is because the inside of the liquid crystal layer LC can be penetrated without the light which advanced into it refracting and reflecting if liquid crystal material has such a refractive index.

[0048] Drawing 4 is the outline cross section showing an example of a reflected type liquid crystal display. The penetrated type liquid crystal display 50 shown in drawing 4 has the substrates 51 and 61 of the couple by which opposite arrangement was carried out by having a predetermined interval with Spacer SP. A substrate 51 is located in an observer side and is transparent. Even if a substrate 51 is located in the tooth-back side and is transparent, it may be opaque.

[0049] On the field which meets the substrate 61 of the observer side transparent substrate 51, 531-53n (hereafter, these may be named generically and it may be called a transparent electrode 53) of transparent electrodes of the shape of a stripe formed with the predetermined interval through the light-scattering film 52 is formed, and



the orientation film 54 is formed on it.

[0050] The polarization film 55 is formed in another field of the transparent substrate 51, and the light-scattering film 56 is formed on it. The transparent substrate 51 can be formed with the same material as the transparent substrates 31 and 41 in the liquid crystal display shown in drawing 3.

[0051] On the field which meets the transparent substrate 51 of the tooth-back side substrate 61, it has a predetermined interval, two or more stripe-like light reflex nature electrodes (in drawing 4, only one reflection nature electrode is visible) 62 which extend in the extension direction of a transparent electrode 53 and the direction which intersects perpendicularly are formed, and the orientation film 63 is formed on it. The IC chip CP for a liquid crystal drive is formed in the portion which extends on a substrate 61 from the liquid crystal cell of the light reflex nature electrode 62.

[0052] Although it can be formed with the same material as the transparent substrates 31 and 41 in the liquid crystal display 30 shown in drawing 1 when transparent, since the tooth-back side substrate 61 reduces mirror reflection light, it is desirable to perform concavo-convex processing to the front face of the material concerned, or to form a light-scattering layer in it, and to make it opaque. It can form with the material which made synthetic resin (it usually

has the refractive index of 1.3 or 1.7) distribute the transparent powder which has this and a different refractive index as a light-scattering layer. A mean particle diameter is below the wavelength of light, and transparent powder can illustrate inorganic powder, such as titanium oxide [ besides granulation-like resin powder (for example, microcapsule of a fluororesin) ], zirconium-oxide, lead-oxide, aluminum-oxide, silicon oxide, magnesium-oxide, zinc-oxide, thorium-oxide, cerium-oxide, calcium-fluoride, magnesium, etc. fluoride. As transparent powder, cerium-oxide, calcium-fluoride, and magnesium fluoride is desirable.

[0053] The same liquid crystal material LC as what was explained about the penetrated type liquid crystal display 30 is enclosed with the space between substrates 51 and 61. The drive mode of a liquid crystal display may be each mode, such as TN, STN, BTN, OCB, and a guest host. Similarly, as for liquid crystal, at the time of a light transmission (at the time [ TN of a normally white, and the case of STN LCD ] of voltage OFF), it is desirable to have a refractive index (for example, 1.5 or 1.6) near the refractive index (usually about 1.5) of a transparent substrate. It is because the inside of the liquid crystal layer LC can be penetrated without the light which advanced into it refracting and reflecting if liquid crystal material has such a refractive index.

[0054] Now, the multilayer electric conduction film 10 of this invention can be used as transparent electrodes 34 and 42 and/or 53 also in any of the liquid crystal display of drawing 3 and drawing 4, even if it is in any of the gestalt protected by the protective coat 21 shown in drawing 2, or the gestalt which is not protected. In this case, since the multilayer electric conduction film 10 needs the transparent thing, as stated above, it is desirable [ the film / the silver system thin film 11 ] to have the thickness of 20nm or less.

[0055] Moreover, since the refractive index of a light filter CF and the transparent substrates 31, 41, and 51 is about 1.5 and the refractive index of the liquid crystal material LC is 1.5 or 1.6, in order for the refractive index of the multilayer electric conduction film 10 to reduce a reflection factor as a thing near those refractive indexes and to increase permeability generally, as for especially the thickness of the silver system thin film 11, it is much more desirable to be referred to as 4 or 17nm 17nm or less.

[0056] Although drawing 7 is the same composition as the multilayer electric conduction film explained about drawing 5 The refractive index of the transparent oxide thin films 12 and 13 is set to 2.3. the thickness of the 1st transparent oxide thin film 12 35nm, When the refractive index of 40nm and liquid crystal is set to 1.5 for the thickness of the polyimide

orientation film formed 37nm and on it in the thickness of the 2nd transparent oxide thin film 13, The result which simulated the permeability (T) and reflection factor (R) of a multilayer electric conduction film at the time of changing the thickness of the silver system thin film 11 with 9nm (curve a), 11nm (curve b), 13nm (curve c), 15nm (curve d), and 17nm (curve e) is shown. The sign T in the parenthesis attached to the sign which displays a curve in drawing expresses permeability, and Sign R expresses a reflection factor. Although a reflection factor is low, if the thickness of a silver system thin film is [ permeability ] 90% or more in 17nm or less, and the thickness of a silver system thin film exceeds 17nm corresponding to it, permeability with a wavelength [ of light ] of 550nm will tend to be less than 90%, so that drawing 7 may show. In addition, since the thickness of a silver system thin film becomes being less than 4nm with the shape of an island at the time of the membrane formation, it is not desirable.

[0057] In addition, as for the silver system thin film 11, it is desirable to be formed with the copper of silver, 0.1, or 3 atom % or an alloy with gold. If copper or gold is added at such a rate, the permeability of short wavelength light will increase.

[0058] Drawing 8 forms the 40nm [ of each thickness ] copper addition silver

thin film ( $\text{AgCu}_{0.1}$ ) of 0.1 atom %, the copper addition silver thin film ( $\text{AgCu}_3$ ) of 3 atom %, and a silver thin film on a crystal substrate with a thickness of 1mm, and shows the result which measured the spectral transmittance (T). If the copper of 0.1 - 3 atom % is added to silver as shown in this drawing, the permeability of less than 400nm short wavelength light will increase intentionally compared with the case of only silver.

[0059] Drawing 9 shows the sheet resistivity of the various silver system thin films which added copper to silver comparatively (atomic %), and were produced. Although the sheet resistivity increases as are shown in this drawing, and a copper addition increases, when a copper addition is three atom %, the sheet resistivity of the silver copper alloy of 15nm of thickness is about 3ohm/\*\*, and, in the case of a copper content of this amount, conductivity is enough [ the sheet resistivity of the silver copper alloy of 10nm of thickness is about 5ohm/\*\* and ].

[0060] In addition, when gold is used instead of copper, the same result as what is shown in drawing 8 and drawing 9 is obtained. Moreover, in order to increase the permeability of short wavelength light and long wavelength light, as for the transparent oxide thin films 12 and 13, it is desirable to have 2.1 or more refractive indexes. In order to have such a high refractive index, it is desirable to use the

oxide of a cerium, titanium, a zirconium, a hafnium, and/or a tantalum as 2nd metallic-oxide material which constitutes a transparent oxide thin film. Especially as such 2nd metallic-oxide material, the oxide of a cerium and titanium is desirable. If an example is given, the refractive index of the transparent oxide thin film which contains a cerium at a rate of 20 atom %, 30 atom %, and 40 atom %, respectively will be set to 2.17, 2.24, and 2.30, respectively. In addition, if the metal atom of the 2nd metallic-oxide material is contained more than 10 atom %, while becoming an amorphous Mr. gestalt and being able to carry out patterning with a good precision, that a transparent oxide thin film is amorphous or since it becomes isotropic optically, it can maintain plane of polarization.

[0061] Drawing 10 shows the calculated relation between the refractive index of the transparent oxide thin film of the multilayer electric conduction film of this invention at the time of assuming that the multilayer electric conduction film of this invention contacts liquid crystal material (a refractive index 1.5 and assumption) through the polyimide orientation film of 40nm of thickness, a light transmittance, and a reflection factor. In this case, the thickness of a transparent oxide thin film was optimized. As for Curve b, in drawing 10, Curve c shows [ Curve a / Curve d ] the case where the refractive index of Curve e

is 2.4 about the case where a refractive index is 2.3 about the case where a refractive index is 2.2 about the case where a refractive index is 2.1 about the case where a refractive index is 2.0. In drawing 10, the sign T in the parenthesis next to the sign which shows each curve shows permeability, and Sign R shows a reflection factor. Permeability improves that the refractive index of a transparent oxide thin film is 2.1 or more, and a reflection factor also falls so that drawing 10 may show.

[0062] When using as a reflection nature electrode 62 of the reflected type liquid crystal display which shows the multilayer electric conduction film 10 of this invention to drawing 4, in order to show good light reflex nature, as stated also above, it is desirable [ the multilayer electric conduction film 10 ] to have the silver system thin film 11 which has the thickness of 50nm or more. And as drawing 6 was explained, as for the silver system thin film 11, it is desirable to have the thickness of 200nm or less. Other matters are as having explained drawing 1, drawing 2, and drawing 4.

[0063]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

In example 1 this example, the transparent-electrode board which has the multilayer electric conduction film of this invention was produced.

[0064] This transparent-electrode board was a thing equipped with the transparent multilayer electric conduction film 10 which consists of a transparent oxide thin film 12 with a thickness of 35nm by which has the structure shown in drawing 1 and the laminating was carried out one by one on 0.7mm glass-substrate SUB in thickness, and the silver thin film 11 with a thickness of 14nm and the transparent oxide thin film 13 with a thickness of 35nm.

[0065] The transparent oxide thin films 12 and 13 are formed by each by the mixed oxide of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and the content of titanium oxide is an amount from which the Chita atom becomes 20 atom % of an indium atom by metallic element conversion (an oxygen atom is not counted).

[0066] This transparent multilayer electric conduction film formed membranes by the following methods. The <manufacture of target for transparent oxide thin film formation> mean particle diameter added a small amount of paraffin as a binder into the mixture of the predetermined rate of the indium oxide powder and titanium oxide powder which are about 2 micrometers, respectively, and did 24-hour pulverization and mixture of with the wet ball mill.

[0067] Subsequently, it dried and

moisture was removed, after filling up predetermined metal mold with this end of mixed powder and fabricating in a predetermined configuration. This Plastic solid is put into an electric furnace, and it calcinates at 1550 degrees C under oxygen atmosphere for 10 hours, and the Plastic solid was made to sinter while removing paraffin. The grinding of this sintered compact was carried out with the surface grinder, it operated orthopedically by the diamond cutter, and the desired target was obtained. the metal mold by which water cooling was carried out by carrying out vacuum melting of the <manufacture of target for silver thin film formation> silver in a fusion furnace -- casting was carried out to inside and it cooled for 3 hours The grinding of the front face of the acquired casting object was carried out with the surface grinder, the end face was operated orthopedically, and the desired target was obtained.

An alkali system surfactant and water washed the front face of a <washing of glass substrate> glass substrate one by one. This was held in the vacuum tub of DC magnetron sputtering system, plasma treatment called reverse sputtering was performed, and it washed further.

Without taking out a <production of multilayer electric conduction film> glass substrate out of a vacuum tub, where this glass substrate is maintained to a room

temperature, subsequently the transparent oxide thin film 13 was first formed [ the transparent oxide thin film 12 ] for the silver thin film 11 one by one using the above-mentioned silver target using the above-mentioned transparent oxide target by the sputtering method, using the above-mentioned transparent oxide target again.

[0068] Next, the resist film of an electrode configuration was formed on the transparent oxide thin film 13, and where it \*\*\*\*\*ed the part exposed from this resist film for about 40 seconds at 30 degrees C by the mixed-acid etching reagent containing 60.4 % of the weight of sulfuric acids, and 3 % of the weight of nitric acids and position adjustment of the thin film of the three above-mentioned layers is carried out mutually, patterning was carried out to the electrode configuration. Then, annealing processing of 1 hour was performed to this at 220 degrees C, and the transparent multilayer electric conduction film was formed.

[0069] In this way, the sheet resistivity of the obtained transparent multilayer electric conduction film was about 2.7ohm/\*\*. Moreover, the visible light transmittance is shown in the following table 1. For comparison, the visible light transmittance is combined about the transparent multilayer electric conduction film of the three-tiered structure which applied IO thin film

instead of the above-mentioned transparent oxide thin films 12 and 13, and it is shown in Table 1.

[0070] Change of appearance was not observed at all on the front face of the grout which left the transparent-electrode board of an example 1 for eight weeks, and observed it in air, and the transparent multilayer electric conduction film 10. On the other hand, in the transparent multilayer electric conduction film of the three-tiered structure which applied IO instead of the above-mentioned transparent oxide thin film, much silverfish occurred in two weeks after preservation.

[0071] As mentioned above, while the transparent multilayer electric conduction film concerning this example has the high visible-ray permeability by the side of long wavelength as compared with the conventional example and having a uniform and high light transmission in all visible regions, it has very high conductivity, and it has checked excelling in moisture resistance moreover.

[0072] In example 2 this example, the transparent-electrode board was produced like the example 1 except having formed the transparent oxide thin films 12 and 13 by the mixed oxide of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), a cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), and indium oxide. It is metallic element conversion (an oxygen atom is not counted), the content of titanium

oxide is an amount from which a titanium atom becomes 16 atom % of an indium atom, and the content of a cerium oxide is an amount from which a cerium atom becomes 4 atom % of an indium atom.

[0073] The sheet resistivity of the obtained transparent multilayer electric conduction film 10 was about 2.7ohm/\*\*. The visible light transmittance is combined and shown in Table 1. When this transparent-electrode board was left for eight weeks and observed in air, change of appearance was not observed at all on the front face of a transparent multilayer electric conduction film like the example 1.

[0074]

[Table 1]

表 1 可視光の透過率 (%)

	波 長					
	450nm	500nm	550nm	600nm	650nm	700nm
実施例1	95.4	97.5	95.8	93.0	89.5	81.0
実施例2	95.3	97.4	95.5	93.1	89.7	81.4
比較例	96.2	97.0	95.1	90.4	82.9	73.7

[0075] Both thickness was set to 39nm, without changing composition of the example 3 transparent oxide thin films 12 and 13, except having formed the silver system thin film 11 in 14nm in thickness with the silver copper alloy which does 0.4 atom % content of copper, the transparent multilayer electric conduction film was formed on the substrate like the example 1, and annealing processing was performed at

270 degrees C for 1 hour. In this way, the sheet resistivity of the obtained transparent multilayer electric conduction film was about 2.8ohm/\*\*. Moreover, the visible light transmittance is shown in the following table 2.

[0076]

[Table 2]

表 2 可視光の透過率 (%)

	波 長						
	400 nm	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm	650 nm	700 nm
実施例 3	81.9	93.9	97.0	97.5	95.6	92.6	85.8

[0077] As mentioned above, while the transparent multilayer electric conduction film concerning an example 3 has the high visible-ray permeability by the side of short wavelength and having a uniform light transmission in all visible regions, it has very high conductivity, and moreover, it has checked excelling in moisture resistance.

[0078] In example 4 this example, the transparent-electrode board which has the multilayer electric conduction film of this invention was produced. This transparent-electrode board has the structure shown in drawing 1, and is equipped with the transparent multilayer electric conduction film 10 which consists of a transparent oxide thin film 12 with a thickness of 39nm by which the laminating was carried out one by one on glass-substrate SUB with a thickness of 0.7mm, and the silver-alloy thin film 11 with a thickness of 10nm and the

transparent oxide thin film 13 with a thickness of 39nm.

[0079] The transparent oxide thin films 12 and 13 are amounts from which each is formed by the mixed oxide of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), a cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), and indium oxide, and it is (not counting an oxygen atom) in metallic element conversion, and it is the amount from which, as for the content of titanium oxide, a titanium atom becomes 19 atom % of an indium atom, and, as for the content of a cerium oxide, a cerium atom becomes 1 atom % of an indium atom. Moreover, the silver-alloy silver system thin film 11 formed copper with the silver copper alloy of which 0.3 atom % content is done.

[0080] The sheet resistivity after forming this transparent multilayer electric conduction film 10 by the example 1 and the analogous method and performing annealing processing of 1 hour at 270 degrees C was about 4.6ohm/\*\*. Moreover, when the visible-ray permeability was measured, it continued throughout the visible region with a wavelength of 400-700nm, 90% or more of high light transmittance was shown, and it has checked that the light transmittance was increasing remarkably in the both sides by the side of short wavelength 500nm or less and the long wavelength of 550nm or more compared with the case where especially the thin film of a silver simple substance is used.

[0081] In example 5 this example, the transparent-electrode board which has the multilayer electric conduction film of this invention was produced. This transparent-electrode board had the structure shown in drawing 1, and is equipped with the transparent multilayer electric conduction film 10 which consists of the transparent oxide thin film 12 with a thickness of 33nm by which the laminating was carried out one by one on glass \*\*\*\* SUB with a thickness of 0.7mm, a silver system thin film 11 with a thickness of 15nm, and a transparent oxide thin film 13 with a thickness of 34nm.

[0082] The transparent oxide thin films 12 and 13 are all metallic element conversions (an oxygen atom is not counted), and were taken as the mixed oxide which added the cerium oxide to indium oxide at a rate from which a cerium atom becomes 30 atom % of an indium atom. Moreover, the silver system thin film 11 formed gold by the silver-gold alloy of which 1.0 atom % content is done.

[0083] This transparent multilayer electric conduction film was produced by the example 1 and the analogous method, and performed 220 degrees C and annealing processing of 1 hour. In this way, the sheet resistivity of the obtained transparent multilayer electric conduction film 10 was about 2.9ohm/\*\*. Moreover, the visible light transmittance is shown in drawing 11.

[0084] Although surface observation was carried out after holding this transparent multilayer electric conduction film 10 that carried out pattern formation under 60 degrees C and conditions of 95% of relative humidity for 500 hours, it was not what produces appearance change at all. In addition, it was 2.24 when the refractive index of the transparent multilayer electric conduction film by this mixed oxide was measured.

[0085] The transparent multilayer electric conduction film 10 of the structure shown in drawing 1 by example 6 example 5, this composition, and this process was formed on glass-substrate SUB. However, although the thickness of the silver system thin film 11 is the same as 15nm, the rate of the gold in the silver-gold alloy which constitutes the silver system thin film 11 was changed to 0.1 to 4 atom %. The sheet resistivity value of each transparent multilayer electric conduction film and the light transmittance in 610nm are shown in Table 3. In addition, a sheet resistivity value and a light transmittance are the values measured after annealing processing of 1 hour at 220 degrees C.

[0086]

[Table 3]

	金の添加量 (原子%)							
	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0	0
面抵抗 (Ω/□)	2.81	2.83	2.82	2.85	3.28	4.13	4.94	2.81
光透過率 (%) (610nm)	93.0	92.8	92.5	92.5	92.4	90.7	89.2	92.6



[0087] Also in the transparent multilayer electric conduction film which has the silver system thin film 11 which formed gold by the silver alloy of which 4 atom % addition was done as shown in Table 3, the very low sheet resistivity value 4.9ohm/\*\* is shown. All were 90% or more on the wavelength whose light transmittance of each transparent multilayer electric conduction film after annealing processing of 1 hour is 545nm (green) at 220 degrees C. On the wavelength of 610nm (red), it is what was carried out 4 atom % addition, and 89% and the light transmittance are falling gold for a while. Addition of the gold which exceeds 4 atom % also from the point of a light transmittance is not not much desirable.

[0088] moreover, the place which kept each transparent multilayer electric conduction film under 60 degrees C and the high-humidity/temperature atmosphere of 95% of relative humidity, and observed appearance change 200 hours after -- any -- silverfish -- it was good without generating Moreover, when the appearance of each transparent multilayer electric conduction film kept on these conditions for 500 hours was seen, there was no appearance change in what added gold at a rate more than 0.4 atom %. Minute silverfish had occurred in what added the gold of 0.1 atom % and 0.2 atom %. All were better than the multilayer electric conduction film which

has the silver copper alloy which added copper as a silver system thin film.

[0089] In example 7 this example, the transparent-electrode board which has the multilayer electric conduction film of this invention was produced. This transparent-electrode board has the structure shown in drawing 1, was equipped with the transparent multilayer electric conduction film 10 which consists of a transparent oxide thin film 12 with a thickness of 39nm by which the laminating was carried out one by one on 0.7mm glass-substrate SUB in thickness, and the silver thin film 11 with a thickness of 15nm and the transparent oxide thin film 13 with a thickness of 40nm, and produced it by the example 1 and the analogous method.

[0090] Each formed the transparent oxide thin films 12 and 13 by the mixed oxide contained by metallic element conversion (an oxygen atom is not counted) at a rate of indium 66 atom %, cerium 32.5 atom %, tin 1.0 atom %, and titanium 0.5 atom %. Moreover, the silver system thin film 11 was formed by the silver-golden-copper ternary alloy which consists of silver 98.4 atom %, golden 0.8 atom %, and copper 0.8 atom %.

[0091] This transparent multilayer electric conduction film showed the sheet resistivity of 2.8ohms / \*\* after annealing processing of 1 hour at 220 degrees C, and the 550nm light transmittance was about 97%. Moreover, when this

transparent multilayer electric conduction film was kept for 200 hours under 60 degrees C and the high-humidity/temperature condition of 95% of relative humidity, there is no generating of silverfish and good appearance was presented.

[0092] Thus, the multilayer electric conduction film which formed the silver system thin film by the silver-golden-copper ternary alloy is in the inclination improving [ moisture resistance's ] while being in the inclination which shows lower sheet resistivity compared with the multilayer electric conduction film in which the silver system thin film was formed, by the silver-golden binary alloy containing the gold of the amount equivalent to the total quantity of the gold and copper. Moreover, since gold is more expensive than silver about 100 times, it can make a golden addition low and can also reduce cost.

[0093] In example 8 this example, the transparent-electrode board which has the multilayer electric conduction film of this invention was produced. The transparent oxide thin film 12 with a thickness of 40nm by which this transparent-electrode board has the structure shown in drawing 2, carried out position adjustment respectively on glass-substrate SUB with a thickness of 0.77mm, and the laminating was carried out to the electrode configuration, It has

two or more transparent multilayer electric conduction films 10 which consist of a silver thin film 11 with a thickness of 14nm and a transparent oxide thin film 13 with a thickness of 40nm, and has the dampproof transparent thin film 21 of the electric insulation with a thickness of 40nm which covers uniformly all this transparent multilayer electric conduction film 10, and protects the front face and a side edge side.

[0094] The transparent oxide thin films 12 and 13 are all metallic element conversions (an oxygen atom is not counted), and were taken as the mixed oxide which added the zirconium oxide to indium oxide at a rate from which a zirconium element becomes 10 atom %. Moreover, the above-mentioned dampproof transparent thin film 21 is formed by silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ). Each transparent multilayer electric conduction film (transparent electrode) 10 has the stripe configuration which has width of face of 200 micrometers, and is formed at intervals of [ of 10 micrometers ] pitch 210micrometer.

[0095] After this transparent-electrode board formed the transparent oxide thin film 12, the silver system thin film 11, and the transparent oxide thin film 13 on Substrate SUB according to the technique of an example 1 and \*\*\*\*\*ed to the stripe pattern, it formed the dampproof transparent thin film 21, and formed, then performed

annealing processing for 30 minutes at 200 degrees C. In addition, each transparent electrode was what has a detailed width-of-face part with a width of face of 20nm or less.

[0096] The sheet resistivity of the obtained transparent electrode was about 2.8ohm/\*\*. When this transparent-electrode board was left for one month and observed in air, change of appearance was not observed at all on the surface of the transparent electrode.

[0097] In addition, when the silver thin film was formed on the glass substrate and this was left for one month in air for comparison, the front face discolored and much silverfish were observed. Thus, since degradation of a silver system thin film with the passage of time is prevented and the preservation stability improves, it has the effect that it is stabilized and a liquid crystal display without the display defect resulting from the sulfur compound and moisture in air etc. can be manufactured.

[0098] In example 9 this example, the penetrated type liquid crystal display shown in drawing 3 was created.

Transparent electrode 421 Or 42n It has a stripe configuration with a width of face of 100 micrometers, and is prepared by pitch 110micrometer, respectively.

Moreover, the transparent electrode 34 had the stripe configuration with a width of face of 320 micrometers, and has extended in the direction which is pitch

330micrometer and intersects perpendicularly with the extension direction of a transparent electrode 42 on a light filter CF. In addition, each transparent electrode was what has a detailed width-of-face part with a width of face of 20nm or less.

[0099] Transparent electrodes 34 and 42 all consist of the transparent oxide thin film 12 of 38nm of thickness, a silver system thin film 11 of 14nm of thickness, and a transparent oxide thin film 13 of 41nm of thickness.

[0100] The refractive index of the transparent oxide thin films 12 and 13 is 2.2, all consist of a mixed oxide of indium oxide and a cerium oxide, and the cerium of the composition is 25 atom % in metal atom conversion with an indium and a cerium. The silver system thin film 11 is formed with the silver copper alloy which does 0.8 atom % content of copper.

[0101] Before these transparent electrodes' 34 and 42 being produced by the same technique as an example 1, and \*\*\*\*\*ing, forming them and constructing to a liquid crystal cell, annealing processing of 1 hour was performed at 220 degrees C, and the sheet resistivity at that time was about 3ohm/\*\*.

[0102] When the same thickness as this example compared the luminosity with the liquid crystal display using the transparent electrode of 3 lamination by the transparent oxide thin film of ITO

(refractive index 2 [ about 1 ] as an example of comparison, about 10%, this example was brighter and its display grace was high.

[0103] Furthermore, there was also no aging, and the transparent electrode of this example did not have a cross talk as compared with the transparent electrode (8ohm/\*\*) of the conventional ITO monolayer, either, and was very high display grace also at the point of a liquid crystal drive.

[0104] an example 10 -- the light reflex nature electrode board was produced in this example This light reflex nature electrode board had the structure shown in drawing 1 , and is equipped with the light reflex nature electric conduction film (electrode) 10 which consists of the transparent oxide thin film 12 with a thickness of 10nm by which the laminating was carried out one by one on glass-substrate SUB with a thickness of 0.7mm, a silver system thin film 11 with a thickness of 120nm, and a transparent oxide thin film 13 with a thickness of 70nm.

[0105] The transparent oxide thin films 12 and 13 are formed by each by the thin film of the indium oxide containing a zirconium oxide, and the content of a zirconium oxide is metallic element conversion (an oxygen atom is not counted), and they are amounts from which a zirconium atom becomes 20 atom % to an indium atom. Moreover, the

silver system thin film 11 is formed with the silver copper alloy which does 1 atom % content of copper.

[0106] According to the technique of an example 1, the transparent oxide thin film 12, the silver system thin film 11, and the transparent oxide thin film 13 were formed, and after \*\*\*\*\*ing, annealing processing of 1 hour was performed at 220 degrees C.

[0107] In this way, the rate of a light reflex of aluminum is compared as 100% about the spectral reflectance of the obtained light reflex electric conduction film, and the result is shown in drawing 12 . The light reflex nature electric conduction film was created using the silver independent thin film which does not contain copper as the above-mentioned silver system thin film for comparison. Although this light reflex nature electric conduction film showed the rate of a light reflex of a visible region almost higher than aluminum in the whole region, it showed about 86% of rate of a low light reflex in the visible region by the side of about 450nm short wavelength.

[0108] on the other hand, the light reflex nature electric conduction film of this example which used the thin film of the silver alloy which added copper is shown in drawing 12 -- also in the visible region by the side of the low wavelength of about 450nm, the rate of a light reflex higher than aluminum is shown like, and it has

checked having a uniform and high rate of a light reflex in all visible regions

[0109] The light reflex nature electric conduction film concerning this example was left for two months in air, and change of the light reflex property was inspected. Consequently, an exterior change was not observed at all on the front face of a silver system thin film, and there was also no change of the rate of a light reflex.

[0110] Except for the point which used the indium oxide thin film which contains titanium oxide as example 11 transparent oxide thin films 12 and 13, and used the silver copper alloy thin film which contains the copper of various amounts as a silver system thin film, glass-substrate production of the light reflex nature electric conduction film was carried out like the example 10. The content of the titanium oxide in the transparent oxide thin films 12 and 13 is an amount from which a titanium atom becomes 20 atom % to an indium atom.

[0111] In this way, the rate of a light reflex to the 450nm light was measured about the obtained various light reflex nature electric conduction films, respectively. This result is shown in drawing 13. From drawing 13, the rate of a visible light reflex by the side of about 450nm short wavelength is changed with the content of the above-mentioned copper. When the rate of a light reflex of aluminum is compared as 100%, at 0% of copper content About

86% of the rate of a light reflex of aluminum It has checked reaching about 102 - 104% of the highest values by the copper content 1 or 3 atom % about 97% in copper content 0.1 atom %, and falling to about 97% by copper content 7 atom %.

[0112] an example 12 -- in this example, the light reflex nature electrode board was produced like the example 10 This light reflex nature electrode board has the structure shown in drawing 2 . on glass-substrate SUB with a thickness of 0.7mm Position adjustment is carried out respectively. Two or more multilayer light reflex nature electric conduction films 10 which consist of a light reflex \*\*\*\* system thin film 11 which consists of silver with a transparent oxide thin film [ 12 ] of with a thickness of 10nm and a thickness of 120nm by which the laminating was carried out to the electrode configuration, and a transparent oxide thin film 13 with a thickness of 70nm, and these multilayer light reflex nature electric conduction film 10 are covered uniformly. It has the dampproof transparent thin film 21 with a thickness of 35nm which protects the front face and a side edge side.

[0113] The transparent oxide thin films 12 and 13 are all metallic element conversions (an oxygen atom is not counted), and are formed by the mixed oxide which added the zirronic-acid ghost to indium oxide at a rate from which a zirconium atom becomes 3 atom %.

Moreover, the dampproof transparent thin film 12 is formed by silicon oxide. Each light reflex nature electrode has a stripe configuration with a width of face of 200 micrometers, and is arranged at intervals of [ of 10 micrometers ] pitch 210micrometer. In addition, each light reflex nature electrode was what has a detailed width-of-face part with a width of face of 20nm or less which is a circuit pattern for mounting of IC for a liquid crystal drive.

[0114] After this light reflex nature electrode applied correspondingly and formed the transparent oxide thin film 12, the silver system thin film 11, and the transparent oxide thin film 13 according to the technique of an example 1 and performed patterning by etching, it formed the dampproof transparent thin film 21, then performed and formed the annealing processing for 30 minutes at 220 degrees C.

[0115] In this way, the obtained light reflex nature electrode board was left for one month in air, and change of the light reflex property was inspected.

Consequently, change of appearance was not observed at all on the front face of the light reflex \*\*\*\* thin film 11, and there was also no change of the rate of a light reflex.

[0116] an example 13 -- in this example, the reflected type liquid crystal display of the structure shown in drawing 4 was produced It sets to this liquid crystal

display, and is a transparent electrode 531. Or 53n It has a stripe configuration with a width of face of 100 micrometers, and is arranged by pitch 110micrometer on the light-scattering film 52, respectively. Moreover, each light reflex nature electrode 62 has a stripe configuration with a width of face of 320 micrometers, and it is pitch 330micrometer, and it intersects perpendicularly with the extension direction of a transparent electrode 53, and it is carrying out direction extension. In addition, the transparent electrode 53 and the light reflex nature electrode 62 were what has a detailed width-of-face part with a width of face of 20nm or less, respectively.

[0117] A transparent electrode 53 consists of the transparent oxide thin film 12 of 40nm of thickness, a silver system thin film 11 of 15nm of thickness, and a transparent oxide thin film 13 of 40nm of thickness. The light reflex nature electrode 62 consists of the transparent oxide thin film 12 of 10nm of thickness and the silver system thin film 11 of 150nm of thickness which touch the tooth-back substrate 61 which is a glass substrate, and a transparent oxide thin film 13 of 40nm of thickness.

[0118] Also in any of a transparent electrode 53 and the light reflex nature electrode 62, the transparent oxide thin films 12 and 13 30 atom % Were mixed oxides with the included indium oxide in

metallic element conversion about the cerium oxide, and the refractive index was 2.24. Also in any of a transparent electrode 53 and the light reflex nature electrode 62, the silver system thin film 11 was formed with the silver copper alloy which does 0.8 atom % content of copper.

[0119] As an example of comparison, electrodes 53 and 62 were formed by sheet resistivity 8ohm/\*\*, and ITO of 240nm of thickness, and the same liquid crystal display as this example was produced at the rear face (outside) of the tooth-back substrate 61 except reflecting plate \*\*\*\*\* of aluminum. When the luminosity of the liquid crystal display of this example and the example of comparison was compared, this example was brighter about 10%, and display quality was high. Moreover, although shadowing was observed by the graphic character in the display of the example of comparison, shadowing was not observed at all in the display of this example.

Moreover, although the graphic character was reflected in the aluminum reflecting plate and the character looked double in the display of the example of comparison, such a phenomenon was not produced in the display of this example.

[0120]

[Effect of the Invention] The liquid crystal display using an electrode board and this equipped with the electric conduction film which was described

above and showed good conductivity by the thin film according to [ like ] this invention, and degradation with the passage of time moreover excelled [ film ] in preservation stability few is offered. This electrode board is useful also not only as the transparent-electrode board of a liquid crystal display but a light reflex nature electrode board.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of the multilayer electric conduction film of this invention formed on the substrate.

[Drawing 2] The cross section of the multilayer electric conduction film of this invention of a gestalt protected by the protective coat.

[Drawing 3] The cross section showing roughly the penetrated type liquid crystal display with which the multilayer electric conduction film of this invention may be applied.

[Drawing 4] The cross section showing roughly the reflected type liquid crystal display with which the multilayer electric conduction film of this invention may be applied.

[Drawing 5] The graphical representation showing the relation between the thickness of the silver system thin film in the multilayer electric conduction film of this invention, the light transmittance of the multilayer electric conduction film

concerned, and the rate of a light reflex.

[Drawing 6] Another graphical representation showing the relation between the thickness of the silver system thin film in the multilayer electric conduction film of this invention, the light transmittance of the multilayer electric conduction film concerned, and the rate of a light reflex.

[Drawing 7] Still more nearly another graphical representation showing the relation between the thickness of the silver system thin film in the multilayer electric conduction film of this invention, the permeability of the multilayer electric conduction film concerned, and a reflection factor.

[Drawing 8] The graphical representation showing the relation of the copper amount and the light transmittance of a multilayer electric conduction film which were added by the silver system thin film.

[Drawing 9] The graphical representation showing the relation of the copper amount and the sheet resistivity of a multilayer electric conduction film which were added by the silver system thin film.

[Drawing 10] The graphical representation showing the relation between the refractive index of a transparent oxide thin film, the light transmittance of a multilayer electric conduction film, and the rate of a light reflex.

[Drawing 11] The graphical representation showing the light

transmittance of the multilayer electric conduction film manufactured in the example of this invention.

[Drawing 12] The graphical representation showing the light transmittance of the multilayer electric conduction film manufactured in other examples of this invention.

[Drawing 13] The graphical representation showing the relation of the copper amount and the rate of a light reflex which were added by the base electric conduction film of the multilayer electric conduction film manufactured in the example of further others of this invention.

#### [Description of Notations]

- 11 -- Silver system thin film
- 12 13 -- Transparent oxide thin film
- 21 -- Dampproof transparent thin film
- 31, 41, 51, 61, SUB -- Substrate
- 34, 421-42n and 531-53n -- Transparent electrode
- 36, 44, 55 -- Polarization film
- 52 56 -- Light-scattering film
- 62 -- Light reflex nature electrode
- CF1 -CFn -- Light filter
- LC -- Liquid crystal material



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-230806

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 9 F 9/35			G 0 9 F 9/35	
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
	1 0 4			1 0 4
9/00			9/00	A
15/01			15/01	E
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-319046  
 (62)分割の表示 特願平8-62794の分割  
 (22)出願日 平成8年(1996)3月19日

(31)優先権主張番号 特願平7-88797  
 (32)優先日 平7(1995)3月22日  
 (33)優先権主張国 日本(J P)  
 (31)優先権主張番号 特願平7-88798  
 (32)優先日 平7(1995)3月22日  
 (33)優先権主張国 日本(J P)  
 (31)優先権主張番号 特願平7-88799  
 (32)優先日 平7(1995)3月22日  
 (33)優先権主張国 日本(J P)

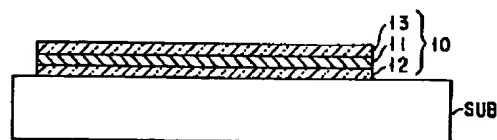
(71)出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (72)発明者 福吉 健蔵  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 (72)発明者 木村 幸弘  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 (72)発明者 古賀 修  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極板およびこれを用いた液晶表示装置

## (57)【要約】

【課題】薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存安定性に優れた導電膜を備えた電極板を提供する。

【解決手段】銀系薄膜(11)をベースとし、その両面に酸化インジウムと銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物との混合酸化物からなる透明酸化物薄膜(12, 13)を形成する。各薄膜(11, 12, 13)は、互いに位置整合した電極パターンにパターンニングされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の面および該第1の面と対向する第2の面を有する銀系金属材料からなる銀系薄膜、該銀系薄膜の第1の面上に形成された第1の透明酸化物薄膜、および該銀系薄膜の第2の面上に形成された第2の透明酸化物薄膜を備え、該第1および第2の透明酸化物薄膜は、それぞれ独立して、インジウム酸化物からなる第1の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第2の金属酸化物材料とを含む混合酸化物で形成されている多層導電膜であつて、上記銀系薄膜、第1の透明酸化物薄膜および第2の透明酸化物薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパターニングされた多層導電膜を基板上に備えた電極板。

【請求項2】 銀との固溶域を持たない金属元素が、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、セリウム、ビスマス、ゲルマニウム、ケイ素、クロム、およびそれらの2またはそれ以上の組み合わせからなる群の中から選ばれる請求項1記載の電極板。

【請求項3】 銀との固溶域を持たない金属元素が、インジウム元素との合計原子量の5ないし50原子%を占める請求項1または2記載の電極板。

【請求項4】 銀系金属材料が、銀元素と、銀元素のマイグレーションを防止する異種元素との合金である請求項1ないし3のいずれか1項記載の電極板。

【請求項5】 異種元素が、アルミニウム、銅、ニッケル、カドミウム、金、亜鉛、マグネシウムおよびこれらの2またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項4記載の電極板。

【請求項6】 異種元素が、スズ、インジウム、チタン、セリウム、ケイ素およびこれらの2またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項4記載の電極板。

【請求項7】 銀系薄膜が、2ないし20nmの厚さを有する請求項1ないし6のいずれか1項記載の電極板。

【請求項8】 銀系金属材料が、0.1ないし3原子%の銅または金を含有する請求項7記載の電極板。

【請求項9】 第1および第2の透明酸化物薄膜が、それぞれ、2.1以上の高い屈折率を有する請求項8記載の電極板。

【請求項10】 銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、およびこれらの2またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項9記載の電極板。

【請求項11】 銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、セリウムまたはチタンを包含する請求項10記載の電極板。

【請求項12】 多層導電膜が、最小幅50nm以下の細線部位を有する電極パターンを有する請求項1ないし11のいずれか1項記載の電極板。

【請求項13】 観察者側電極板と、これに対向して配置された背面側電極板と、これら電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該観察者側電極板および背面側電極板の少なくとも一方が請求項1ないし12のいずれか1項記載の電極板により構成されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項14】 銀系薄膜が、50nm以上の厚さを有する請求項1ないし6のいずれか1項記載の電極板。

【請求項15】 透明電極を備える観察者側電極板と、これに対向して配置され、光反射性電極を備える背面電極板と、これらの電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該背面電極板が請求項14記載の電極板により構成されていることを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極板およびこれを用いた液晶表示装置に係り、特に保存安定性に優れた多層導電膜を備えた電極板およびこれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス、プラスチックフィルム等の基板上に、透明電極膜、または反射性電極膜が設けられた電極板は、液晶ディスプレイ等の各種表示装置の表示用電極や表示装置の表示画面から直接入力する入出力電極等に広く使用されている。

【0003】例えば、液晶表示装置に使用される透明電極板は、ガラス基板と、このガラス基板上の画素部位に設けられ、画素毎にその透過光を赤、緑、青にそれぞれ着色するカラーフィルター層と、上記ガラス基板上の画素と画素との間の部位（画素間部位）に設けられ、この画素間部位からの光透過を防止する遮光膜と、上記カラーフィルター層の全面に設けられた保護層と、この保護層上に成膜された透明電極と、この透明電極上に成膜された配向膜とによりその主要部が構成されている。透明電極は、スパッタリングにより成膜され、所定のパターンにエッチングされた透明導電膜により構成されている。

【0004】この透明導電膜としては、その高い導電性故に、酸化インジウム中に酸化スズを添加したITO薄膜が広く利用されており、その比抵抗はおよそ $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明電極として通常適用される240nmの膜厚の場合、その面積抵抗はおよそ $10 \Omega / \square$ である。

【0005】また、ITO以外にも、酸化スズ薄膜、酸化スズに酸化アンチモンを添加した薄膜（ネサ膜）、酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加した薄膜等が知られているが、これらはいずれも上記ITO薄膜よりその導電性が劣り、また、酸やアルカリ等に対する耐薬品性あるいは耐水性等が不十分なため一般には普及していない。

【0006】ところで、上記ディスプレイ装置や入出力

装置においては、近年、画素密度を増大させて緻密な画面を表示することが求められ、これに伴って上記透明電極パターンの緻密化が要求されており、例えば100 $\mu$ m程度のピッチで上記透明電極の端子部を構成することが要求されている。また、液晶ディスプレイ装置において基板に液晶駆動用ICが直接接続される方式(COG)においては、配線が幅20 $\sim$ 50 $\mu$ mという細い幅の部分有することがあり、従来にない高度のエッチング加工適性と高い導電性(低い抵抗率)が要求されている。このような要求には、上記ITO材料は応えることができない。

【0007】またその一方で、表示画面の大型化も求められており、このような大画面について上述したような緻密パターンの透明電極を形成し、しかも液晶に充分な駆動電圧を印加できるようにするためには、上記透明電極として5 $\Omega$ /□以下という高い導電性を有する透明導電膜を使用する必要がある。また、これに加えて、STN液晶などを利用した単純マトリックス駆動方式の液晶表示装置において16階調以上の多階調表示を行う場合には、3 $\Omega$ /□以下というさらに低い面積抵抗が要求されている。このような要求にも、上記ITO材料は応えることができない。

【0008】ところで、銀は、金属の中で、導電率が最も高い金属であり、薄膜に形成しても十分な透明性と導電性とを確保できる。例えば5 $\sim$ 30nmの厚さにおいて、銀は、可視光を十分に透過する透明性と、約2 $\sim$ 5 $\Omega$ /□の面積抵抗率を示す。したがって、銀は、上記低抵抗率要求を満たす導電材料として有望である。

【0009】しかしながら、銀は、空气中室温で放置すると、1週間程度で損傷を受ける。より具体的には、銀は、空气中に存在する硫黄化合物や水と反応してその表面に硫化物や酸化物が生成し、劣化してしまう。このようなことから、銀は、また、アルミニウムより反射率が高くコントラストの高い画面表示が可能であるにもかかわらず、反射型液晶表示装置の光反射性金属電極として、または光反射板としては常用されていない。

【0010】これに対し、特開昭63-173395号、特開平1-12663号、特開平2-37326号、および1982年日本で開催された第7回ICVMにおいて、銀薄膜の表裏面にITO薄膜又は酸化インジウム薄膜(IO薄膜)を形成した3層構造の透明多層導電膜が提案されている。この3層構造の透明多層導電膜はおよそ5 $\Omega$ /□程度の低い面積抵抗率を有しており、その高い導電性を生かして上記透明電極への応用が期待された。

【0011】しかしながら、上記従来の3層構造の導電膜においても、なお、銀の薄膜が、空气中室温で2週間経過すると、積層界面等から侵入した空气中的水分と化合して、その表面に酸化物を生成してシミ状の欠陥を生じ、例えば液晶表示装置の透明電極に適用した場合に

は、その表示画面に表示欠陥等を生じさせ易いという問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存安定性に優れた導電膜を備えた電極板を提供することを課題とする。また、本発明のさらなる課題は、そのような電極板を備えた液晶表示装置を提供することにある。

10 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題は、第1の面および該第1の面と対向する第2の面を有する銀系金属材料からなる銀系薄膜、該銀系薄膜の第1の面上に形成された第1の透明酸化物薄膜、および該銀系薄膜の第2の面上に形成された第2の透明酸化物薄膜を備え、該第1および第2の透明酸化物薄膜は、それぞれ独立して、インジウム酸化物からなる第1の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第2の金属酸化物材料とを含有する混合酸化物で形成されている多層導電膜であって、上記銀系薄膜、第1の透明酸化物薄膜および第2の透明酸化物薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパターンニングされた多層導電膜を基板上に備えた電極板により達成される。

20

【0014】また、本発明によれば、観察者側電極板と、これに対向して配置された背面側電極板と、これら電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該観察者側電極板および背面側電極板の少なくとも一方が本発明の電極板により構成されている液晶表示装置が提供される。

30

【0015】さらに本発明によれば、透明電極を備える観察者側電極板と、これに対向して配置され、光反射性電極を備える背面電極板と、これらの電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該背面電極板が本発明の多層導電膜であって光反射性の導電膜を備えた電極板により構成されている液晶表示装置が提供される。

【0016】本発明者らは、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化がなく保存安定性に優れた多層導電膜を開発すべく鋭意検討を重ねたところ、銀系薄膜の両面に形成される透明酸化物薄膜として、ITO薄膜やIO薄膜の代わりに、酸化インジウムと酸化セリウムや酸化チタン等の所定の金属酸化物との混合酸化物を使用すると、得られる多層導電膜は極めて高い安定性、耐湿性を有することを見出した。本発明者らは、この知見に基づいてさらに研究を進めた結果、銀系薄膜の両面に形成される透明酸化物薄膜として、インジウム酸化物と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物との混合酸化物を使用することにより、所期の目的を達成できることを見出した。本発明の電極板は、この多層導電膜を各薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパタ

50

一ニングされた状態で基板上に備える。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、基板上に設けられた本発明の3層構造の多層導電膜10の断面を示すものである。この多層導電膜10は、銀系金属材料で形成された銀系薄膜11、銀系薄膜11の第1の面（後面）に形成された第1の透明酸化物薄膜12および銀系薄膜11の第2の面（前面）に形成された第2の透明酸化物薄膜13により構成される。多層導電膜10は、基

板SUB上に形成されている。  
【0018】第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、いずれも、インジウム酸化物からなる第1の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第2の金属酸化物材料とを含有する混合酸化物で形成されている。なお、第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、同一の材料で形成される必要はないが、同一の材料で形成することが、多層導電膜10の製造上好都合である。

【0019】本発明において、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素とは、室温（25℃）において、銀との固溶量が10原子%以下の金属元素を意味する。そのような金属元素としては、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）等の高融点遷移金属、セリウム（Ce）等のランタニド元素、ビスマス（Bi）、ゲルマニウム（Ge）、ケイ素（Si）等の半金属、およびクロム（Cr）等を例示することができる。これら金属元素は、単独でも、2以上の組み合わせの形態でも利用することができる。

【0020】本発明はいかなる理論にも拘束されるものではないが、銀系薄膜11の両面に、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物をインジウム酸化物に配合した混合酸化物を適用することにより、銀系薄膜11中の銀元素とインジウム元素との固溶化、および銀元素の両透明酸化物薄膜中へのマイグレーションが阻止され、もって当該多層導電膜の経時安定性・耐湿性を向上させるものと信じられる。

【0021】第2の金属酸化物材料の量は、その金属元素部分、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、第1の金属酸化物材料のインジウム元素部分との合計原子量の5%以上の割合を占めるような量であることが好ましい。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量が5原子%未満であると、第2の金属酸化物材料の添加効果が十分でない傾向にある。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量は、インジウムとの合計原子量の10原子%以上であることがさらに好ましい。

【0022】他方、第2の金属酸化物の量は、その金属元素部分、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、第1の金属酸化物のインジウム元素部分との原子量の合計の50%以下の割合を占めるような量であ

ることが好ましい。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量が50原子%を超えると、得られる酸化物薄膜は銀系薄膜との密着性が低下する傾向にある。また、そのような多量の元素が存在すると、以後詳述する、その成膜に使用するターゲットの加工が困難になって割れやすく、また成膜速度が低下する傾向にある。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量は、インジウムとの合計原子量の40原子%以下であることがさらに好ましく、30原子%以下であることが最も好ましい。

【0023】第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、いずれも、30ないし100nmの厚さを有することが好ましい。その厚さが100nmを超えると、その酸化物薄膜の表面における反射光と、銀系薄膜11表面における反射光が干渉して色を生じる。

【0024】銀系薄膜11は、銀単独で形成されていてもよいが、銀のマイグレーションを防止するために、銀のマイグレーションを防止する銀以外の異種元素を含有することが好ましい。そのような異種元素の例を挙げると、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、カドミウム（Cd）、金（Au）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）、スズ（Sn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、セリウム（Ce）、ケイ素（Si）、鉛（Pb）、およびパラジウム（Pd）である。これらの元素のうち、アルミニウム、銅、ニッケル、カドミウム、金、亜鉛およびマグネシウムは、導電率を向上させる効果を有し、スズ、インジウム、チタン、ジルコニウム、セリウムおよびケイ素は、酸化物薄膜12、13との密着性を向上させる効果を有する。金は、銀系薄膜11の安定化にも寄与するので特に好ましい。

【0025】このような異種元素は、0.1ないし3原子%の割合で銀系薄膜11中に含まれることが好ましい。その量が0.1原子%未満の場合には、銀のマイグレーション防止効果が十分に発揮されず、他方3原子%を超えると、銀系薄膜11の導電率が低下する傾向にある。特に金は、3原子%を超えると、エッチングの際に、エッチング残渣を残す傾向にある。金は2.5原子%以下の割合で含まれることが好ましい。

【0026】銀系薄膜11は、満足し得る導電率を確保するためには、2nm以上の厚さを有することが好ましい。加えて、この銀系薄膜11の厚さは、多層導電膜10が、透明電極として使用されるか、光反射性電極として使用されるかによっても異なる。

【0027】図5および図6は、基板SUBとしてガラス基板（屈折率 $n=1.5$ ）を用い、その上に、それぞれ屈折率 $n=2.3$ で膜厚40nmの第1および第2の透明酸化物薄膜12および13で銀薄膜11を挟持した構造の多層導電膜10を形成し、その銀薄膜11の厚さを変えた場合の多層導電膜の反射率Rおよび透過率Tの変化を示すものであって、図5は、銀薄膜12の厚さを

10 nm (曲線 a)、15 nm (曲線 b)、20 nm (曲線 c) および 50 nm (曲線 d) とした場合の結果を、図 6 は、銀薄膜 11 の厚さを 50 nm (曲線 d)、75 nm (曲線 e)、100 nm (曲線 f) および 200 nm (曲線 g) とした場合の結果を示している。図 5 および図 6 において、各曲線を示す符号の次の括弧内の記号 T は、透過率を、記号 R は反射率を示す。

【0028】図 5 からわかるように、銀薄膜 11 の厚さが 20 nm までであると、多層導電膜は、透過率約 80 % 以上を示す透過主体の分光特性を示す。また、図 6 からわかるように、銀薄膜 11 の厚さが 50 nm 以上となると、多層導電膜は、反射率約 80 % 以上を示す反射主体の分光特性を示すようになる。特に銀薄膜の厚さが 75 nm 以上となると、多層導電膜の反射率がほぼ飽和し、透過率がほぼ 0 となり、200 nm では反射率がまったく飽和してしまう。

【0029】図 1 に戻って、本発明の多層導電膜 10 は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のデポジション技術を用いて好適な基板 SUB 上に形成することができる。

【0030】特に、透明酸化物薄膜 12、13 は、スパッタリング技術で作製することが好ましく、特に当該透明酸化物薄膜を形成する際に、銀系薄膜 11 が存在している場合には、DC スパッタリング、RF-DC スパッタリング技術等の直流スパッタリング技術で作製することがさらに好ましい。高周波スパッタリングを用いると、基板 SUB が加熱されて、銀系薄膜 11 中の銀のマイグレーションが生じ、銀系薄膜 11 が球状に変形するばかりでなく、酸素プラズマが発生し、同様に、銀のマイグレーションとその結果としての銀系薄膜の球状変形を伴う。

【0031】基板 SUB の温度は、銀系薄膜 11 が存在している場合には、当該銀系薄膜中の銀のマイグレーションを防止するために、できるだけ低い温度、好ましくは 180℃ 以下、より好ましくは 120℃ 前後の温度に設定する。この温度は、室温であってもよい。

【0032】スパッタリング装置内は、銀系薄膜 11 中の銀のマイグレーションを防止するために、水分が存在しないことが好ましい。さて、基板 SUB 上に多層導電膜 10 を形成する前に、基板 SUB を浄化する。この浄化は、基板 SUB の材料の種類に応じて、イオンボンバード、逆スパッタリング、アッシング、紫外線洗浄、グロー放電処理等によって行うことができる。

【0033】スパッタリング技術等により透明酸化物薄膜 12、13 を形成するために使用するターゲットは、第 1 の金属酸化物材料、すなわちインジウム酸化物の粉末と第 2 の金属酸化物材料の粉末、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物の粉末との混合物に、パラフィンのようなバインダー、分散剤、溶媒

(通常、水) を適宜加え、ボールミルなどの粉碎・混合

装置中で、好ましくは酸化物粉末が 2 μm 以下の平均粒径を持つようになるまで、すなわち通常 10~40 時間混合・粉碎する。得られた微細粉末混合物を好ましくは 50~200 kg/cm<sup>2</sup> の圧力下でプレス成形し、酸素雰囲気下で焼成する。この焼成によりバインダーや分散剤等の不要成分が除去され、緻密な焼結体を得られる。焼成温度は、緻密な焼結体を得るためには、1000℃ 以上の温度が好ましい。より好ましくは 1200℃ 以上、1800℃ 以下の温度である。焼成温度が 1800℃ を超えると、第 2 の金属酸化物が熔融して銀系薄膜 11 との不所望の反応を引き起こし、多層導電膜の導電性や透明酸化物薄膜の光透過性を低下させる傾向にある。

【0034】こうして得られたターゲットは、その形状が不適当である場合には、研削盤で研削したり、ダイヤモンドカッター等による切断等で整形することができる。ターゲットの組成は、所望の透明酸化物薄膜 12、13 の組成と同じにする。すなわち、ターゲットの組成と同じ組成の透明酸化物薄膜が得られる。なお、ターゲットの導電性、密度、強度などを調節するために、スズ、マグネシウム、亜鉛、ガリウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、アンチモン、ビスマス、チタン等の元素の酸化物を少量加えてもよい。これらの添加物は、形成される透明酸化物薄膜 12、13 中に導入されることがあるが、それらに悪影響を及ぼさない少量の量的割合でターゲットに添加することが好ましい。

【0035】銀系薄膜 11 は、成膜速度が大きく、透明酸化物薄膜 12、13 と同じであるため同一装置で透明酸化物薄膜 12、13 と連続して成膜が可能である故、直流スパッタリング技術で作製することが好ましい。

【0036】銀系薄膜 11 をスパッタリングにより作製するために使用されるターゲットは、銀のみからなるターゲット、または銀と、銀のマイグレーションを防止する異種元素とを含有するターゲットである。銀と異種元素とを含有するターゲットは、好ましくは銀と異種元素との合金の形態にあるが、銀に異種元素のチップを埋め込んだ形態にあってもよい。ターゲットの組成は、所望の銀系薄膜 11 の組成と同じである。

【0037】上記各条件の下で基板 SUB 上に第 1 の透明酸化物薄膜 12、銀系薄膜 11 および第 2 の透明酸化物薄膜 13 を順次形成した後、この多層膜を 200℃ 以上の温度でアニーリング処理に供することが好ましい。このアニーリング処理により多層膜の導電性がさらに向上する。

【0038】透明酸化物薄膜 12、13 と銀系薄膜 11 とは、いずれも、硝酸系エッチング液によるエッチング処理により好ましくパターンニングすることができる。すなわち、基板 SUB 上に本発明に係る多層導電膜 10 を成膜した後、最上層の透明酸化物薄膜 13 上に、通常使用されているレジストを塗布し、このレジスト膜を所望

の電極パターン形状に形成する。このレジストパターンから露出した部位を硝酸系エッチング液によってエッチングすることにより、上記3層の薄膜が互いに位置整合したパターン形状にパターンニングすることが可能である。

【0039】このエッチング液としては、硝酸を単独で使用することもできるが、塩酸、硫酸、酢酸等の酸を硝酸に添加してなる混酸を用いてもよい。エッチング液は、硫酸と硝酸との混酸であることが好ましい。硫酸が透明酸化物薄膜を優先的に溶解し、硝酸が銀系薄膜を優先的に溶解する。この硫酸と硝酸との混酸の場合、硫酸濃度は硝酸濃度よりも高いことが好ましい。これにより、透明酸化物薄膜と銀系薄膜とのサイドエッチング速度が相違するにもかかわらず、これら薄膜のサイドエッチング量を一致させ、これら薄膜のパターン形状を整合させることができるのである。好ましくは、硫酸と硝酸との重量比100:0.05ないし100:50の混酸を用いることができる。エッチング液には、硫酸アンモニウム、パーオキシ硫酸アンモニウム、硫酸カリウム等の硫酸塩、硝酸アンモニウム、硝酸セリウムアンモニウム等の硝酸塩、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩化物、酸化クロム、酸化セリウム、過酸化水素等の酸化剤、その他酢酸、セレン酸、リン酸、アルコール、界面活性剤等を適宜添加することができる。エッチングは、30℃の温度で40～60秒間で行うことができる。このエッチング処理により、0～4μm程度のサイドエッチング幅をもって、最小幅20ないし50μmの細線部を有する電極パターンをパターン形状の乱れなく形成することができる。

【0040】このように多層導電膜をエッチングした場合、エッチングされた側端面を水分による劣化から保護するために、防湿性透明薄膜を形成することが好ましい。図2は、電気絶縁性の防湿性透明薄膜21で保護された形態にある本発明の多層導電膜10を示している。図2において、基板SUB上に形成された各多層導電膜10は、それぞれ、上記エッチングにより、例えば図の紙面と直交する方向に延びるストライプ状に形成され、そのエッチングされた側面を含めて全体が防湿性透明薄膜21により覆われている。

【0041】防湿性透明薄膜21は、防湿性が高い故にケイ素、チタン、ジルコニウム、タンタルなどの金属の酸化物で形成することが好ましい。このような金属酸化物としては、ケイ素の酸化物が特に好ましい。

【0042】防湿性透明薄膜21は、透明酸化物薄膜13との合計厚さで、20nm以上であることが好ましい。加えて、防湿性透明薄膜21は、透明酸化物薄膜13との合計厚さで、100nm以下であることが好ましい。この合計厚が100nmを超えると当該保護膜表面での反射光と銀系薄膜11での反射光が干渉して着色する。防湿性透明薄膜21は、通常、20nm～70nm

の厚さで形成される。防湿性透明薄膜21は、透明酸化物薄膜12、13の成膜技術と同様の技術により形成することができる。なお、防湿性透明薄膜21を形成した場合、上に述べた導電性向上のためのアニール処理は、この薄膜21を形成した後に行う。

【0043】本発明の多層導電膜は、各種液晶表示装置の透明電極として、あるいは光反射性電極として利用することができる。なお、図1は、以後図3および図4に関して説明するように基板SUBが透明であり、かつ多層導電膜10が透明であるときには透明電極板の基本構造を示す一方、以後図4に関して説明するように多層導電膜10が光反射性であるときには光反射性電極板の基本構造を示すものでもある。

【0044】図3は、透過型液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。図3に示す透過型液晶表示装置30は、スペーサSPにより所定の間隔をもって対向配置された一対の透明基板31および41を有する。透明基板31は、観察者側に位置し、透明基板41は、その背面側に位置する。観察者側透明基板31の透明基板41と対面する面上には、画素部に設けられ、画素毎にその透過光を赤、緑、青に着色する一群のカラーフィルターCF<sub>1</sub>～CF<sub>n</sub>（以下、これらを総称してカラーフィルターCFということがある）からなるカラーフィルター層32が形成され、その上には、保護層33が形成されている。通常、画素と画素との間の画素間部位には、この部位からの光の透過を防止する遮光膜（図示せず）が形成されている。保護層33の上には、所定の間隔をもって形成された複数のストライプ状の透明電極（図3では1つの透明電極しか見えない）34が形成され、その上には配向膜35が形成されている。透明電極34の液晶セルから透明基板31上に延在する部分には、液晶駆動用ICチップCPが設けられている。

【0045】透明基板31のもう一方の面には、偏光膜36が設けられている。背面側透明基板41の透明基板31と対面する面上には、それぞれ一定の間隔をもって、透明電極34の延出方向と直交する方向に延出する透明電極42<sub>1</sub>～42<sub>n</sub>（以下、これらを総称して透明電極42ということがある）が形成され、その上には配向膜43が形成されている。

【0046】透明基板41のもう一方の面には、偏光膜44が設けられている。透明基板31および41は、光透過性材料で形成される。そのような材料としては、ガラス板、プラスチックボード、プラスチックフィルム（偏光フィルム、位相差フィルム、レンズシートを含む、またガスバリヤー層や硬質合成樹脂からなるハードコート層を有するものも含む）を例示することができる。

【0047】そして、透明基板31と41の間のスペースには、液晶材料LCが封入されている。液晶材料LCとしては、その駆動モードに応じて、ネマチック液晶、

強誘電性液晶、半強磁性液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、ホメオトロピック液晶等、あるいはこれら液晶が高分子物質中に分散されたタイプのもののいずれもが使用できる。また、液晶表示装置の駆動モードは、ツイステッドネマチック (TN) モード、スーパーツイステッドネマチック (STN) モード、電界制御複屈折率 (ECB) モード、複屈折率ツイステッドネマチック (BTN) モード、光学補償ベンド (OCB) モード、ゲスト・ホストモードなどであり得る。なお、光透過時 (ノーマリーホワイトのTN、STNの場合には、電圧オフ時) には、液晶は、透明基板の屈折率 (通常、約1.5) に近い屈折率 (たとえば、1.5ないし1.6) を有することが好ましい。液晶材料がそのような屈折率を有すると、それに進入した光が屈折・反射することなく液晶層LC中を透過できるからである。

【0048】図4は、反射型液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。図4に示す透過型液晶表示装置50は、スペーサSPにより所定の間隔をもって対向配置された一対の基板51および61を有する。基板51は、観察者側に位置し、透明である。基板51は、その背面側に位置し、透明であっても、不透明であってもよい。

【0049】観察者側透明基板51の基板61と対面する面上には、光散乱膜52を介して所定の間隔をもって形成されたストライプ状の透明電極53<sub>1</sub>~53<sub>n</sub> (以下、これらを総称して透明電極53ということがある) が形成され、その上には配向膜54が形成されている。

【0050】透明基板51のもう一方の面には、偏光膜55が設けられ、その上には光散乱膜56が形成されている。透明基板51は、図3に示す液晶表示装置における透明基板31および41と同様の材料で形成することができる。

【0051】背面側基板61の透明基板51と対面する面上には、所定の間隔をもって、透明電極53の延出方向と直交する方向に延出する複数のストライプ状光反射性電極 (図4では1つの反射性電極しか見えない) 62が形成され、その上には配向膜63が形成されている。光反射性電極62の液晶セルから基板61上に延在する部分には、液晶駆動用ICチップCPが設けられている。

【0052】背面側基板61は、透明である場合には、図1に示す液晶表示装置30における透明基板31および41と同様の材料で形成できるが、正反射光を低減させるために、当該材料の表面に凹凸処理を施したり、光散乱層を形成して不透明にすることが好ましい。光散乱層としては、合成樹脂 (通常、1.3ないし1.7の屈折率を有する) にこれと異なる屈折率を有する透明粉末を分散させた材料で形成することができる。透明粉末は平均粒径が光の波長以下であるものであって、例えば、顆粒状樹脂粉末 (例えば、フッ素樹脂のマикроカプセル) のほか、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化

鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化トリウム、酸化セリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム等の無機粉末を例示することができる。透明粉末としては、酸化セリウム、フッ化カルシウム、およびフッ化マグネシウムが好ましい。

【0053】基板51と61の間のスペースには、透過型液晶表示装置30に関して説明したものと同様の液晶材料LCが封入されている。液晶表示装置の駆動モードは、TN、STN、BTN、OCB、ゲスト・ホスト等の各モードであり得る。同様に、光透過時 (ノーマリーホワイトのTN、STN液晶の場合には、電圧オフ時) には、液晶は、透明基板の屈折率 (通常、約1.5) に近い屈折率 (たとえば、1.5ないし1.6) を有することが好ましい。液晶材料がそのような屈折率を有すると、それに進入した光が屈折・反射することなく液晶層LC中を透過できるからである。

【0054】さて、本発明の多層導電膜10は、図2に示す保護膜21で保護されている形態または保護されていない形態のいずれにあっても、図3および図4の液晶表示装置のいずれにおいても、透明電極34、42、および/または53として使用することができる。その場合、多層導電膜10は、透明であることが必要であることから、上に述べたように、銀系薄膜11は、20nm以下の厚さを有することが好ましい。

【0055】また、一般に、カラーフィルターCFや透明基板31、41、51の屈折率はほぼ1.5であり、液晶材料LCの屈折率は1.5ないし1.6であるので、多層導電膜10の屈折率をそれらの屈折率に近いものとして反射率を低下させ、透過率を増大させるために、銀系薄膜11の厚さは、17nm以下、特に4ないし17nmとすることがより一層好ましい。

【0056】図7は、図5に関して説明した多層導電膜と同様の構成であるが、透明酸化物薄膜12、13の屈折率を2.3とし、第1の透明酸化物薄膜12の厚さを35nm、第2の透明酸化物薄膜13の厚さを37nm、その上に形成されるポリイミド配向膜の厚さを40nm、液晶の屈折率を1.5としたとき、銀系薄膜11の厚さを9nm (曲線a)、11nm (曲線b)、13nm (曲線c)、15nm (曲線d) および17nm

(曲線e) と変えた場合の多層導電膜の透過率 (T) および反射率 (R) をシミュレートした結果を示す。図において、曲線を表示する符号に添えられている括弧内の記号Tは透過率を、記号Rは反射率を表わす。図7からわかるように、銀系薄膜の厚さが17nm以下では、透過率が90%以上であって、それに対応して反射率が低い。銀系薄膜の厚さが17nmを超えると、光の波長550nmでの透過率は90%を下回る傾向にある。なお、銀系薄膜の厚さが4nm未満であると、その成膜時に島状となるので好ましくない。

【0057】加えて、銀系薄膜11は、銀と0.1ない



し3原子%の銅または金との合金で形成されることが好ましい。銅または金をこのような割合で添加すると、短波長光の透過率が增大する。

【0058】図8は、厚さ1mmの水晶基板上に厚さそれぞれ40nmの0.1原子%の銅添加銀薄膜(AgCu0.1)、3原子%の銅添加銀薄膜(AgCu3)および銀薄膜を形成し、その分光透過率(T)を測定した結果を示す。この図からわかるように、銀に0.1~3原子%の銅を添加すると、400nm未満の短波長光の透過率が、銀のみの場合に比べて有意に増大する。

【0059】図9は、種々の割合(原子%)で銅を銀に添加して作製した銀系薄膜の面積抵抗率を示す。この図に示すように、銅の添加量が増加するにつれその面積抵抗は増大するが、銅の添加量が3原子%のとき、膜厚10nmの銀-銅合金の面積抵抗は約5Ω/□であり、膜厚15nmの銀-銅合金の面積抵抗は約3Ω/□であり、この程度の銅含有量の場合には、導電性は十分である。

【0060】なお、銅の代りに金を用いた場合も図8および図9に示すものと同様の結果が得られている。また、短波長光および長波長光の透過率を増大させるために透明酸化物薄膜12、13は、2.1以上の屈折率を有することが好ましい。このような高い屈折率を持つためには、透明酸化物薄膜を構成する第2の金属酸化物材料として、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよび/またはタンタルの酸化物を使用することが好ましい。そのような第2の金属酸化物材料としては、セリウムおよびチタンの酸化物が特に好ましい。一例を挙げると、セリウムをそれぞれ20原子%、30原子%、および40原子%の割合で含む透明酸化物薄膜の屈折率は、それぞれ、2.17、2.24および2.30となる。なお、第2の金属酸化物材料の金属原子が、10原子%以上含まれると、透明酸化物薄膜がアモルファスまたはアモルファス様形態となり、良好な精度をもってパターンニングすることができるとともに、光学的に等方性となるため偏光面を維持することができる。

【0061】図10は、本発明の多層導電膜が膜厚40nmのポリイミド配向膜を介して液晶材料(屈折率1.5と想定)と接触すると仮定した場合の本発明の多層導電膜の透明酸化物薄膜の屈折率と光透過率および反射率との計算された関係を示す。この場合、透明酸化物薄膜の厚さを最適化した。図10において、曲線aは屈折率が2.0の場合を、曲線bは屈折率が2.1の場合を、曲線cは屈折率が2.2の場合を、曲線dは屈折率が2.3の場合を、曲線eは屈折率が2.4の場合を示す。図10において、各曲線を示す符号の次の括弧内の記号Tは、透過率を、記号Rは反射率を示す。図10からわかるように、透明酸化物薄膜の屈折率が2.1以上であると、透過率が向上し、反射率も低下する。

【0062】本発明の多層導電膜10を図4に示す反射

型液晶表示装置の反射性電極62として利用する場合、多層導電膜10は、良好な光反射性を示すために、上にも述べたように、50nm以上の厚さを有する銀系薄膜11を備えることが好ましい。そして、図6に関して説明したように、銀系薄膜11は、200nm以下の厚さを有することが好ましい。その他の事項は、図1、図2および図4に関して説明した通りである。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。

【0064】この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmガラス基板SUB上に、順次積層された厚さ35nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ14nmの銀薄膜11と厚さ35nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備えるものであった。

【0065】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、酸化チタン( $TiO_2$ )と酸化インジウム( $In_2O_3$ )との混合酸化物で形成されており、酸化チタンの含有量は、金属元素換算(酸素原子をカウントしない)でチタ原子がインジウム原子の20原子%になる量である。

【0066】この透明多層導電膜は以下のような方法で成膜した。

＜透明酸化物薄膜形成用ターゲットの調製＞平均粒径がそれぞれ約2μmの酸化インジウム粉末と酸化チタン粉末との所定の割合の混合物にバインダーとして少量のパラフィンを添加して湿式ボールミルにより24時間粉砕・混合した。

【0067】ついで、この混合粉末を所定の金型に充填し、所定の形状に成形した後、乾燥して水分を除去した。この成形体を電気炉に入れ、酸素雰囲気下、1550℃で10時間焼成し、パラフィンを除去するとともに成形体を焼結させた。この焼結体を平面研削盤で研削し、ダイヤモンドカッターで整形し、所望のターゲットを得た。

＜銀薄膜形成用ターゲットの調製＞銀を溶解炉中で真空溶解し、水冷された金型中に注型し、3時間冷却した。得られた注型体の表面を平面研削盤で研削し、端面を整形し、所望のターゲットを得た。

＜ガラス基板の洗浄＞ガラス基板の表面をアルカリ系界面活性剤および水で順次洗浄した。これをDCマグネトロンスパッタリング装置の真空槽内に収容し、逆スパッタリングと呼ばれるプラズマ処理を施してさらに洗浄した。

＜多層導電膜の作製＞ガラス基板を真空槽中から取り出すことなく、このガラス基板を室温に維持した状態で、スパッタリング法によりまず上記透明酸化物ターゲット



を用いて透明酸化物薄膜12を、ついで、上記銀ターゲットを用いて銀薄膜11を、ついで上記透明酸化物ターゲットを再び用いて透明酸化物薄膜13を順次成膜した。

【0068】次に、透明酸化物薄膜13上に電極形状のレジスト膜を形成し、このレジスト膜から露出した部位を、硫酸60.4重量%および硝酸3重量%を含む混酸エッチング液により30℃で約40秒間エッチングして上記3層の薄膜を互いに位置整合させた状態で電極形状にパターニングした。続いて、これに220℃で1時間

のアニール処理を施して透明多層導電膜を形成した。【0069】こうして得られた透明多層導電膜の面積抵抗は約2.7Ω/□であった。また、その可視光透過率を下記表1に示す。比較のため、上記透明酸化物薄膜12、13の代わりにI<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を適用した3層構造の透明多層導電膜についてその可視光透過率を併せて表1に示す。

【0070】実施例1の透明電極板を空气中で8週間放置して観察したところ、透明多層導電膜10の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。これに対し、上記透明酸化物薄膜の代わりにI<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を適用した3層構造の透明多層導電膜においては、保存後2週間で多数のシミ\*

表1 可視光の透過率(%)

	波 長					
	450nm	500nm	550nm	600nm	650nm	700nm
実施例1	95.4	97.5	95.8	93.0	89.5	81.0
実施例2	95.3	97.4	95.5	93.1	89.7	81.4
比較例	96.2	97.0	95.1	90.4	82.9	73.7

#### 【0075】実施例3

透明酸化物薄膜12、13の組成を変えずに厚さをともに39nmとし、銀系薄膜11を銅を0.4原子%含有する銀-銅合金により厚さ14nmに形成した以外は実施例1と同様に基板上に透明多層導電膜を形成し、27※

表2 可視光の透過率(%)

	波 長						
	400nm	450nm	500nm	550nm	600nm	650nm	700nm
実施例3	81.9	93.9	97.0	97.5	95.6	92.6	85.8

【0077】以上のように、実施例3に係る透明多層導電膜は、短波長側の可視光線透過率が高く、全可視領域において均一な光線透過率を有すると共に極めて高い導電率を有し、しかも、耐湿性に優れていることが確認できた。

#### 【0078】実施例4

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図1に示す構造を有

\*が発生した。

【0071】以上のように、本実施例に係る透明多層導電膜は、従来例に比較して長波長側の可視光線透過率が高く、全可視領域において均一で高い光線透過率を有すると共に極めて高い導電率を有し、しかも耐湿性に優れていることが確認できた。

#### 【0072】実施例2

本実施例では、透明酸化物薄膜12、13を酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)および酸化インジウムの混合酸化物で形成した以外は実施例1と同様にして透明電極板を作製した。金属元素換算(酸素原子をカウントしない)で、酸化チタンの含有量はチタン原子がインジウム原子の16原子%となる量であり、酸化セリウムの含有量はセリウム原子がインジウム原子の4原子%となる量である。

【0073】得られた透明多層導電膜10の面積抵抗は約2.7Ω/□であった。その可視光透過率を表1に併せ示す。この透明電極板を空气中で8週間放置して観察したところ、実施例1と同様に透明多層導電膜の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。

#### 【0074】

【表1】

※0℃で1時間アニール処理を行った。こうして得られた

透明多層導電膜の面積抵抗は約2.8Ω/□であった。

また、その可視光透過率を下記表2に示す。

#### 【0076】

【表2】

し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に順次積層された厚さ39nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ10nmの銀合金薄膜11と厚さ39nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備えたものである。

【0079】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)および酸化インジウムの混合酸化物で形成されており、金属元素換算で(酸素原子をカウントしない)で、酸化チ

タンの含有量はチタン原子がインジウム原子の19原子%になる量であり、酸化セリウムの含有量はセリウム原子がインジウム原子の1原子%となる量である。また、銀合金銀系薄膜11は銅を0.3原子%含有する銀-銅合金で形成した。

【0080】この透明多層導電膜10は実施例1と類似の方法で形成されたものであり、270℃で1時間のアニール処理を施した後の面積抵抗は約4.6Ω/□であった。また、その可視光線透過率を測定したところ、波長400~700nmの可視領域の全域に亘って90%以上の高い光透過率を示し、特に銀単体の薄膜を利用した場合に較べて、500nm以下の短波長側と550nm以上の長波長側の双方において著しくその光透過率が増大していることが確認できた。

#### 【0081】実施例5

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に、順次積層された厚さ33nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ15nmの銀系薄膜11と、厚さ34nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備えている。

【0082】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、セリウム原子がインジウム原子の30原子%になる割合で酸化\*

	金の添加量 (原子%)							
	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0	0
面積抵抗 (Ω/□)	2.81	2.83	2.82	2.85	3.28	4.13	4.94	2.81
光透過率(%) (610nm)	93.0	92.8	92.5	92.5	92.4	90.7	89.2	92.6

【0087】表3に示したように金を4原子%添加した銀合金で形成した銀系薄膜11を有する透明多層導電膜においても4.9Ω/□という極めて低い面積抵抗値を示している。220℃で1時間のアニール処理後の各々の透明多層導電膜の光透過率は、545nm（緑色）の波長にていずれも90%以上であった。610nm（赤色）の波長では、金を4原子%添加したもので、89%と光透過率が少し低下している。光透過率の点からも、4原子%を越える金の添加は、あまり好ましいものではない。

【0088】また、各透明多層導電膜を60℃、相対湿度95%の高温高湿雰囲気下で保管し、200時間後の外観変化を観察したところ、いずれにもシミ発生なく良好であった。また、500時間同条件で保管した各々の透明多層導電膜の外観をみたところ、0.4原子%以上の割合で金を添加したものには外観変化がなかった。0.1原子%、0.2原子%の金を添加したものには微かなシミが発生していた。いずれも銅を添加した銀銅合金を銀系薄膜として有する多層導電膜より良好であった。

\*セリウムを酸化インジウムに加えた混合酸化物とした。

また、銀系薄膜11は、金を1.0原子%含有する銀-金合金で形成した。

【0083】この透明多層導電膜は実施例1と類似の方法により作製し、220℃、1時間のアニール処理を施した。こうして得られた透明多層導電膜10の面積抵抗は約2.9Ω/□であった。また、その可視光透過率を図11に示す。

【0084】このパターン形成した透明多層導電膜10を60℃、相対湿度95%の条件下で500時間保持した後、表面観察をしたが、何ら外観変化を生じるものではなかった。なお、この混合酸化物による透明多層導電膜の屈折率を測定したところ2.24であった。

#### 【0085】実施例6

実施例5と同構成、同製法にて、図1に示す構造の透明多層導電膜10をガラス基板SUB上に形成した。ただし、銀系薄膜11の膜厚は15nmと同じであるが、銀系薄膜11を構成する銀-金合金中の金の割合を0.1から4原子%まで変化させた。各透明多層導電膜の面積抵抗値および610nmにおける光透過率を表3に示す。なお、面積抵抗値および光透過率は220℃で1時間のアニール処理後に測定した値である。

#### 【0086】

【表3】

	金の添加量 (原子%)							
	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0	0
面積抵抗 (Ω/□)	2.81	2.83	2.82	2.85	3.28	4.13	4.94	2.81
光透過率(%) (610nm)	93.0	92.8	92.5	92.5	92.4	90.7	89.2	92.6

#### 【0089】実施例7

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmガラス基板SUB上に順次積層された厚さ39nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ15nmの銀薄膜11と厚さ40nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備え、実施例1と類似の方法で作製した。

【0090】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）でインジウム66原子%、セリウム32.5原子%、スズ1.0原子%およびチタン0.5原子%の割合で含有する混合酸化物で形成した。また、銀系薄膜11は、銀98.4原子%、金0.8原子%および銅0.8原子%からなる銀-金-銅三元合金で形成した。

【0091】この透明多層導電膜は、220℃で1時間のアニール処理後、2.8Ω/□の面積抵抗を示し、550nmでの光透過率は約97%であった。また、この透明多層導電膜を60℃、相対湿度95%の高温高湿条件下で200時間保管したところ、シミの発生がなく、

良好な外観を呈した。

【0092】このように銀系薄膜を銀-金-銅三元合金で形成した多層導電膜は、その金と銅との合計量に相当する量の金を含有する銀-金二元合金で銀系薄膜を形成した多層導電膜に比べて、より低い面積抵抗を示す傾向にあるとともに、耐湿性も向上する傾向にある。また、金は、銀よりも100倍程度高価であるため、金の添加量を低くし、コストを低減することもできる。

#### 【0093】実施例8

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板10を作製した。この透明電極板は、図2に示す構造を有し、厚さ0.77mmのガラス基板SUB上に、各々位置整合して電極形状に積層された厚さ40nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ14nmの銀薄膜11と、厚さ40nmの透明酸化物薄膜13とからなる複数の透明多層導電膜10を備え、このすべての透明多層導電膜10を一様に被覆してその表面および側端面を保護する厚さ40nmの電気絶縁性の防湿性透明薄膜21を有する。

【0094】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム元素が10原子%になる割合で酸化ジルコニウムを酸化インジウムに加えた混合酸化物とした。また、上記防湿性透明薄膜21は酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）で形成されている。各透明多層導電膜（透明電極）10は、幅200 $\mu\text{m}$ を有するストライプ形状を有し、ピッチ210 $\mu\text{m}$ 、間隔10 $\mu\text{m}$ で形成されている。

【0095】この透明電極板は、実施例1の手法に準じて基板SUB上に透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を形成し、ストライプパターンにエッチングした後、防湿性透明薄膜21を成膜して形成した、続いて、200℃で30分のアニール処理を施した。なお、各透明電極は、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0096】得られた透明電極の面積抵抗は約2.8 $\Omega/\square$ であった。この透明電極板を空気中で1ヶ月間放置して観察したところ、透明電極の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。

【0097】なお、比較のため、ガラス基板上に銀薄膜を成膜し、これを空気中で1ヶ月間放置したところ、表面が変色し、多数のシミが観察された。このように、銀系薄膜の経時劣化が防止されてその保存安定性が向上するため、空気中のイオウ化合物や水分に起因した表示欠陥のない液晶表示装置等を安定して製造できる効果を有している。

#### 【0098】実施例9

本実施例では、図3に示す透過型液晶表示装置を作成した。透明電極42<sub>1</sub>ないし42<sub>n</sub>は、それぞれ、幅100 $\mu\text{m}$ のストライプ形状を有し、ピッチ110 $\mu\text{m}$ で設けられている。また、透明電極34は、幅320 $\mu\text{m}$ のストライプ形状を有し、カラーフィルタCF上にピッチ

330 $\mu\text{m}$ で、透明電極42の延出方向と直交する方向に延出している。なお、各透明電極は、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0099】透明電極34および42は、いずれも、膜厚38nmの透明酸化物薄膜12、膜厚14nmの銀系薄膜11および膜厚41nmの透明酸化物薄膜13からなる。

【0100】透明酸化物薄膜12、13の屈折率は2.2であり、いずれも、酸化インジウムと酸化セリウムとの混合酸化物からなり、その組成はインジウムとセリウムとの金属原子換算でセリウムが25原子%である。銀系薄膜11は、銅を0.8原子%含有する銀-銅合金で形成されている。

【0101】これら透明電極34、42は、実施例1と同様の手法により作製され、エッチングされて形成されており、液晶セルに組む前に、220℃で1時間のアニール処理が施されており、その時の面積抵抗率は約3 $\Omega/\square$ であった。

【0102】比較例として、本実施例と同じ膜厚にて、ITO（屈折率約2）の透明酸化物薄膜による3層構成の透明電極を用いた液晶表示装置との明るさを比較したところ、本実施例の方がおよそ10%明るく表示品位の高いものであった。

【0103】さらに、本実施例の透明電極は経時変化もなく、また、液晶駆動の点でも従来のITO単層の透明電極（8 $\Omega/\square$ ）と比較すると、クロストークもなく、きわめて高い表示品位であった。

#### 【0104】実施例10

この実施例では、光反射性電極板を作製した。この光反射性電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に順次積層された厚さ10nmの透明酸化物薄膜12、厚さ120nmの銀系薄膜11および厚さ70nmの透明酸化物薄膜13からなる光反射性導電膜（電極）10を備えている。

【0105】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、酸化ジルコニウムを含有する酸化インジウムの薄膜で形成され、酸化ジルコニウムの含有量は、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム原子がインジウム原子に対し20原子%となる量である。また、銀系薄膜11は銅を1原子%含有する銀-銅合金で形成されている。

【0106】実施例1の手法に準じて透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を形成し、エッチングした後、220℃で1時間のアニール処理を施した。

【0107】こうして得られた光反射導電膜の分光反射率についてアルミニウムの光反射率を100%として比較し、その結果を図12に示す。比較のため、上記銀系薄膜として銅を含有しない銀単独の薄膜を使用して光反射性導電膜を作成した。この光反射性導電膜は、可視領

域のほぼ全域でアルミニウムより高い光反射率を示すものの、450nm程度の短波長側の可視領域において86%程度の低い光反射率を示した。

【0108】これに対し、銅を添加した銀合金の薄膜を使用した本実施例の光反射性導電膜は、図12に示すように450nm程度の低波長側の可視領域においてもアルミニウムより高い光反射率を示しており、全可視領域において均一で高い光反射率を有することが確認できた。

【0109】本実施例に係る光反射性導電膜を空气中で2ヶ月間放置してその光反射特性の変化を検査した。この結果、銀系薄膜の表面に外観上の変化はまったく観察されず、また光反射率の変化もなかった。

#### 【0110】実施例11

透明酸化物薄膜12、13として酸化チタンを含有する酸化インジウム薄膜を使用し、銀系薄膜として、種々の量の銅を含有する銀-銅合金薄膜を使用した点を除き、実施例10と同様に光反射性導電膜をガラス基板作製した。透明酸化物薄膜12、13における酸化チタンの含有量は、チタン原子がインジウム原子に対し20原子%となる量である。

【0111】こうして得られた種々の光反射性導電膜について450nmの可視光に対する光反射率をそれぞれ測定した。この結果を図13に示す。図13から、450nm程度の短波長側の可視光反射率は上記銅の含有率によって変動し、アルミニウムの光反射率を100%として比較した場合、銅の含有率0%でアルミニウムの光反射率の約86%、銅の含有率0.1原子%で約97%、銅の含有率1ないし3原子%で最高値102~104%程度に達し、銅の含有率7原子%で約97%まで低下することが確認できた。

#### 【0112】実施例12

この実施例では、実施例10と同様に、光反射性電極板を作製した。この光反射性電極板は、図2に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に、各々位置整合して電極形状に積層された厚さ10nmの透明酸化物薄膜12と厚さ120nmの銀からなる光反射性銀系薄膜11および厚さ70nmの透明酸化物薄膜13とからなる複数の多層光反射性導電膜10、およびこれら多層光反射性導電膜10を一様に被覆してその表面及び側端面を保護する厚さ35nmの防湿性透明薄膜21を備える。

【0113】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム原子が3原子%となる割合でジルコニウム酸化物を酸化インジウムに添加した混合酸化物で形成されている。また、防湿性透明薄膜12は酸化ケイ素で形成されている。各光反射性電極は、幅200μmのストライプ形状を有し、ピッチ210μm、間隔10μmで配置されている。なお、各光反射性電極は、液晶駆動用ICの

実装のための配線パターンである幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0114】この光反射性電極は、実施例1の手法に準じて透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を準じ形成し、エッチングによるパターンニングを行った後、防湿性透明薄膜21を成膜し、続いて、220℃で30分のアニール処理を施して形成した。

【0115】こうして得られた光反射性電極板を空气中で1ヶ月間放置してその光反射特性の変化を検査した。この結果、光反射性銀薄膜11の表面に外観の変化はまったく観察されず、また光反射率の変化もなかった。

#### 【0116】実施例13

この実施例では、図4に示す構造の反射型液晶表示装置を作製した。この液晶表示装置において、透明電極53<sub>1</sub>ないし53<sub>n</sub>は、それぞれ、幅100μmのストライプ形状を有し、光散乱膜52上にピッチ110μmで配置されている。また、各光反射性電極62は、幅320μmのストライプ形状を有し、ピッチ330μmで、透明電極53の延出方向と直交する方向延出している。なお、透明電極53および光反射性電極62は、それぞれ、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0117】透明電極53は、膜厚40nmの透明酸化物薄膜12と膜厚15nmの銀系薄膜11と膜厚40nmの透明酸化物薄膜13からなる。光反射性電極62は、ガラス基板である背面基板61に接する膜厚10nmの透明酸化物薄膜12と膜厚150nmの銀系薄膜11と膜厚40nmの透明酸化物薄膜13からなる。

【0118】透明電極53、光反射性電極62のいずれにおいても透明酸化物薄膜12、13は、酸化セリウムを金属元素換算で30原子%含む酸化インジウムとの混合酸化物であり、屈折率は2.24であった。透明電極53、光反射性電極62のいずれにおいても、銀系薄膜11は、銅を0.8原子%含有する銀-銅合金で形成された。

【0119】比較例として、面積抵抗8Ω/□、膜厚240nmのITOにより電極53および62を形成し、かつ、背面基板61の裏面（外側）にアルミニウムの反射板設けた以外は、本実施例と同様の液晶表示装置を作製した。本実施例および比較例の液晶表示装置の明るさを比較したところ、本実施例の方がおよそ10%明るく、表示品質の高いものであった。また、比較例の表示装置では、表示文字にシャドーイングが観察されたが、本実施例の表示装置ではシャドーイングは全く観察されなかった。また、比較例の表示装置では、表示文字がアルミニウム反射板に映り、文字が二重に見えたが、本実施例の表示装置では、そのような現象は生じなかった。

#### 【0120】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存

安定性に優れた導電膜を備えた電極板およびこれを用いた液晶表示装置が提供される。この電極板は、液晶表示装置の透明電極板ばかりでなく光反射性電極板としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】基板上に形成された本発明の多層導電膜の断面図。

【図2】保護膜で保護された形態の本発明の多層導電膜の断面図。

【図3】本発明の多層導電膜が適用され得る透過型液晶表示装置を概略的に示す断面図。

【図4】本発明の多層導電膜が適用され得る反射型液晶表示装置を概略的に示す断面図。

【図5】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示すグラフ図。

【図6】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示す別のグラフ図。

【図7】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の透過率および反射率との関係を示すさらに別のグラフ図。

【図8】銀系薄膜に添加された銅の量と多層導電膜の光

透過率との関係を示すグラフ図。

【図9】銀系薄膜に添加された銅の量と多層導電膜の面積抵抗率との関係を示すグラフ図。

【図10】透明酸化物薄膜の屈折率と多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示すグラフ図。

【図11】本発明の実施例で製造された多層導電膜の光透過率を示すグラフ図。

【図12】本発明の他の実施例で製造された多層導電膜の光透過率を示すグラフ図。

【図13】本発明のさらに他の実施例で製造された多層導電膜のベース導電膜に添加された銅の量と光反射率との関係を示すグラフ図。

【符号の説明】

11…銀系薄膜

12, 13…透明酸化物薄膜

21…防湿性透明薄膜

31, 41, 51, 61, SUB…基板

34, 42<sub>1</sub>~42<sub>n</sub>, 53<sub>1</sub>~53<sub>n</sub>…透明電極

36, 44, 55…偏光膜

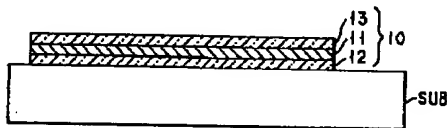
52, 56…光散乱膜

62…光反射性電極

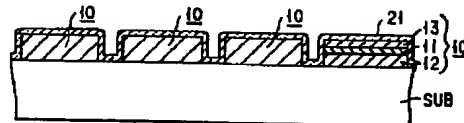
CF<sub>1</sub>~CF<sub>n</sub>…カラーフィルター

LC…液晶材料

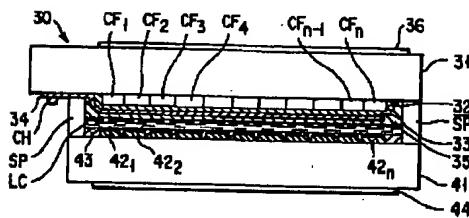
【図1】



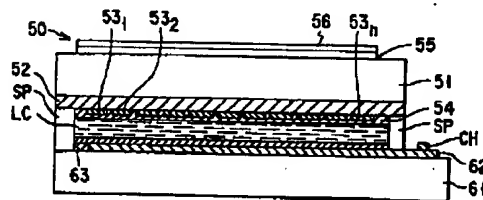
【図2】



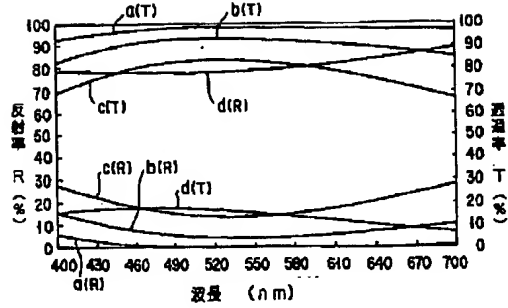
【図3】



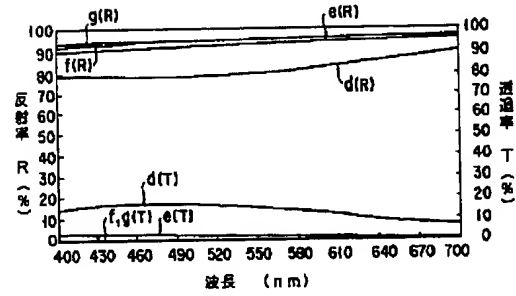
【図4】



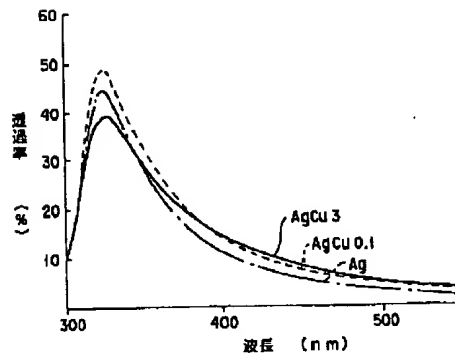
【図5】



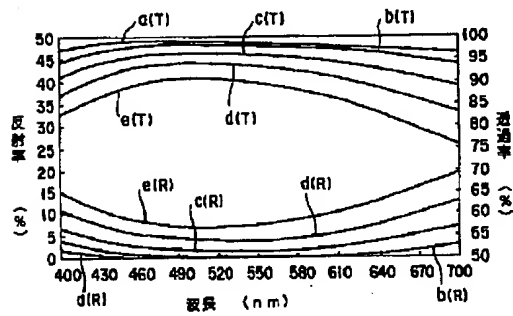
【図6】



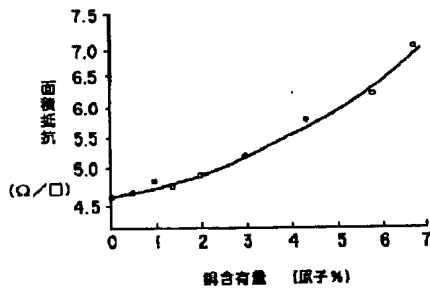
【図8】



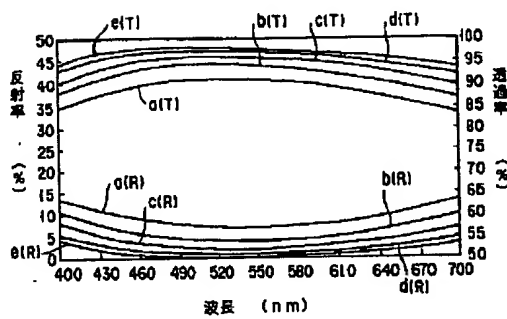
【図7】



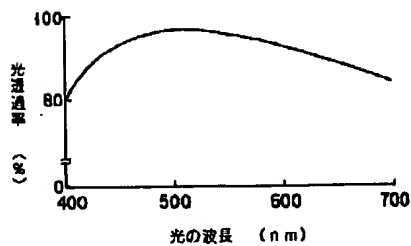
【図9】



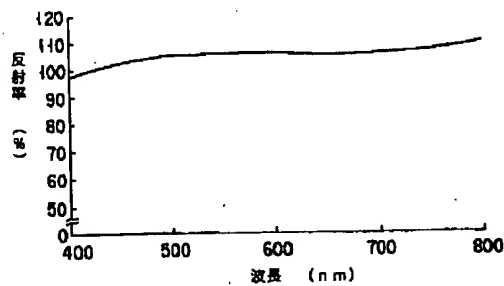
【図10】



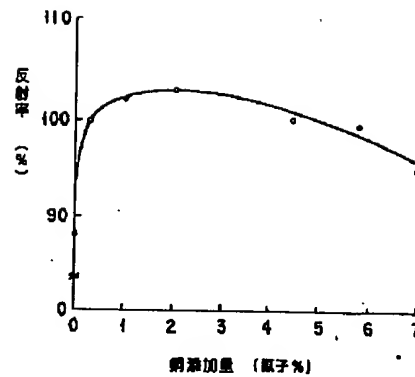
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	D
G 0 2 F 1/1343			G 0 2 F 1/1343	N

(31) 優先権主張番号 特願平7-223403  
 (32) 優先日 平7(1995)8月31日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平7-223405  
 (32) 優先日 平7(1995)8月31日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 今吉 孝二  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 (72) 発明者 洞地 克敬  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

